This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

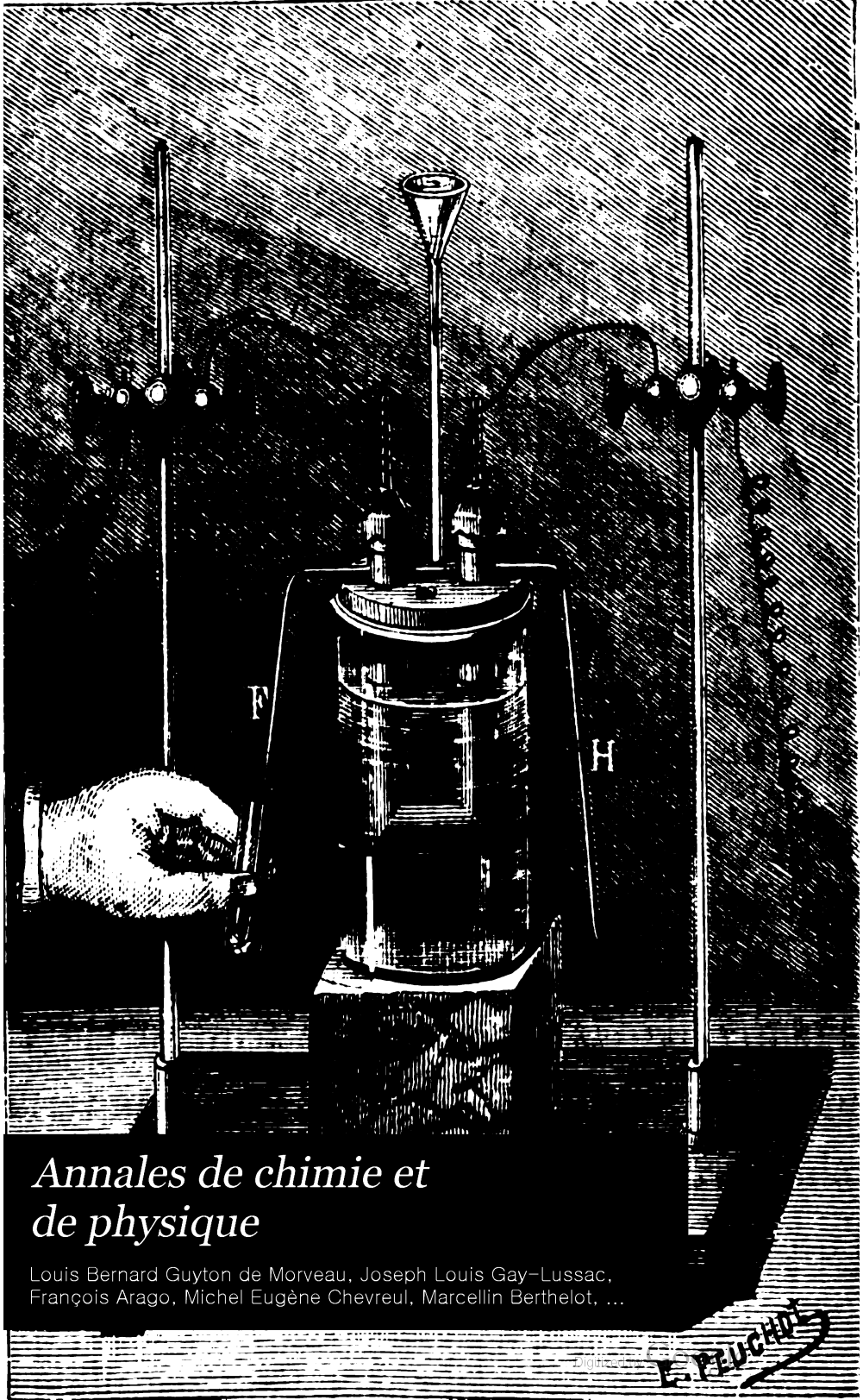
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

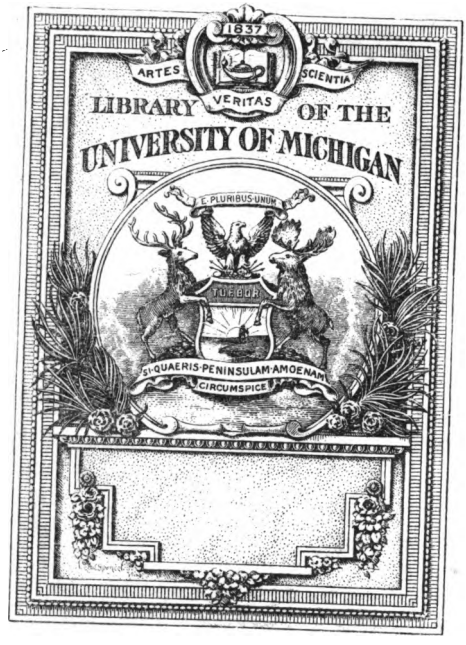
About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Annales de chimie et de physique

Louis Bernard Guyton de Morveau, Joseph Louis Gay-Lussac, François Arago, Michel Eugène Chevreul, Marcellin Berthelot, ...



Digitized by Google

Chem. Lib.
QD
1
.A64

Digitized by Google

Digitized by Google

Chem. Record

Digitized by Google

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1887.

Digitized by Google

Digitized by Google

30847

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BOUSSINGAULT,
BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1887

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

PERMANGANATES AMMONIOCOBALTIQUES;

PAR M. T. KLOBB,

Chargé d'un Cours complémentaire à l'École de Pharmacie de Nancy.

J'ai fait connaître récemment l'existence d'une nouvelle classe de dérivés ammoniacaux, obtenus en faisant agir du permanganate de potasse sur les combinaisons ammoniacales de certains sels métalliques. Ces dérivés, qui sont remarquables en ce qu'ils contiennent, à côté de l'ammoniaque, un corps aussi oxydant que l'acide permanganique, se distinguent aussi par leur peu de stabilité.

Ainsi le sel

$$MnO^4Ag + 2AzH^3,$$

lorsqu'on le chauffe, détone, et, abandonné à lui-même, perd peu à peu son ammoniaque, en laissant un résidu insoluble. Ces faits ont été communiqués à l'Académie dans la séance du 9 août 1886 (1).

Déjà, à cette époque, mon attention avait été attirée par les bases ammoniocobaltiques, et j'avais réussi à obtenir un *permanganate lutéocobaltique*

$$[Co^2, 12AzH^3]\,6MnO^4.$$

(1) Voir *Comptes rendus*.

Digitized by Google

En poursuivant l'étude de ce corps, je lui ai découvert, depuis, des propriétés intéressantes. Il a une très grande tendance, ainsi que les autres sels de cobaltamines, à engendrer des sels doubles et même triples.

C'est l'histoire de quelques-uns de ces dérivés qui fait l'objet du présent Mémoire. Mes recherches n'ont porté jusqu'ici que sur la série lutéocobaltique, mais je me propose de les étendre plus tard aux autres ammoniaques composées à base de cobalt.

Quelques mots d'abord sur le sel qui m'a servi de point de départ, le *chlorure lutéocobaltique*

$$[Co^2, 12\,Az\,H^3]\,Cl^6.$$

Il a été obtenu à l'aide du procédé de Braun (1), en chauffant avec du bioxyde de plomb une solution ammoniacale de chlorure de cobalt et de chlorure d'ammonium.

Au commencement, j'éprouvai d'assez grandes difficultés à préparer une quantité suffisante de matière, et je fus amené dans la suite à reprendre l'étude du mode de préparation.

A la suite d'une série d'expériences, dirigées spécialement dans ce but, je m'arrêtai à une méthode d'une exécution rapide et très simple. Dans un prochain Mémoire, j'exposerai les résultats de ces nouvelles recherches.

Permanganate lutéocobaltique

$$[Co^2, 12\,Az\,H^3]\,6\,Mn\,O^4.$$

Lorsque, à une solution froide de chlorure lutéocobaltique, on ajoute du permanganate de potasse en excès, il se dépose aussitôt un précipité pulvérulent d'un violet noir, presque insoluble à froid, un peu plus soluble dans l'eau chaude, mais avec décomposition partielle. Filtrée

(1) *Ann. Chem. und Pharmacie*, t. CXLII, p. 52.

Digitized by Google

et abandonnée à elle-même, l'eau mère laisse souvent déposer, au bout de quelques heures, de rares cristaux isolés, aplatis, noirs, de la forme d'un hexagone régulier, qui se distinguent du précipité violet par une solubilité plus grande.

Telle est la réaction qui se produit lorsque les deux sels ont été mélangés dans les proportions de 1^{mol} du premier pour 6^{mol} du second.

Lorsque, au contraire, le chlorure a été employé en excès (2^{mol}, 3^{mol}, 4^{mol} de chlorure pour 6^{mol} de permanganate), le résultat est bien différent. Le précipité violet noir n'apparaît que si la concentration est assez grande ; mais bientôt il se redissout dans le liquide et, au bout de quelques heures, on trouve à sa place une abondante cristallisation du corps hexagonal cité plus haut. Celui-ci se dépose invariablement par le refroidissement, si l'on a opéré à chaud, quelle que soit, d'ailleurs, la quantité de permanganate mise en expérience.

L'analyse m'ayant appris que les deux sels ainsi obtenus sont absolument différents, nous allons les examiner successivement.

Pour préparer le corps pulvérulent noir, on mélange des solutions saturées à froid des deux composants. Le précipité, très ténu, est essoré à la trompe au moyen d'un entonnoir dont la douille est garnie d'une petite bourre de coton de verre. Après lavage à l'eau froide, on le redissout dans de l'eau à 80° et la solution est abandonnée au refroidissement. Il se dépose ainsi des cristaux microscopiques noirs, qu'on lave à l'eau et qu'on fait sécher sur l'acide sulfurique.

L'analyse a montré que ce corps est du permanganate lutéocobaltique.

Voici, en effet, les résultats fournis par l'expérience :

Digitized by Google

Matière.			Pour 100
(I) gr 0,2629.....	0,1300 de sulfure de manganèse..	d'où Mn =	31,26
	0,0301 de cobalt.....	» Co =	11,44
(II) 0,3510.....	0,1748 de sulfure de manganèse..	» Mn =	31,48
(III) 0,3090.....	0,06035 d'ammoniaque.	» Az =	16,08
(IV) 0,2808.....	0,05652 »	» Az =	16,19
(V) 0,7187.....	0,2416 d'eau.....	» H =	3,73
(VI) 0,4305.....	0,1360 »	» H =	3,50
(VII) 0,3682 a oxydé..	0,6552 d'ac. oxalique..	» O =	36,34

	Calculé pour $(Co^2 12 Az H^3) 6Mn O^4$.	Trouvé I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Co...	11,39	11,44	»	»	»	»	»	»
Mn...	31,85	31,26	31,48	»	»	»	»	»
Az...	16,21	»	»	16,08	16,19	»	»	»
H....	3,47	»	»	»	»	3,73	3,50	»
O....	37,06	»	»	»	»	»	»	36,34
Total	99,98							

Pour préparer le permanganate lutéocobaltique, le procédé suivant est bien plus avantageux. On mélange des dissolutions concentrées et chaudes de 1^{mol} de chlorure lutéocobaltique et de 12^{mol} de permanganate de potasse. Par le refroidissement, il se fait une cristallisation assez abondante, qui consiste en un mélange de permanganate lutéocobaltique et du corps hexagonal violet. On lave à l'eau froide pour se débarrasser de ce dernier : le permanganate, presque insoluble, reste comme résidu ; il suffit de le faire recristalliser.

Propriétés. — Le permanganate lutéocobaltique constitue de petits cristaux noirs, quelquefois assez brillants et qui, vus au microscope, sont complètement opaques. Ils ont généralement l'aspect d'octaèdres réguliers, souvent emboîtés les uns dans les autres, et dont les faces sont quelquefois creuses, comme cela arrive pour l'oxy-

Digitized by Google

dule de cuivre. D'autres fois, ils sont allongés et ont l'apparence du prisme à base carrée, modifié par des troncatures octaédriques placées sur les angles ; enfin, plus fréquemment, ils ont simplement la forme d'un cube. D'après cela ces cristaux appartiendraient soit au système régulier, soit au système quadratique.

Lorsqu'on examine au microscope le précipité de permanganate lutéocobaltique obtenu à froid, on voit qu'il est constitué par des cristallites ou étoiles à 3, 4, 5 ou 6 branches ; on observe aussi des arborisations qui rappellent celles du sel ammoniac.

Ce sel est presque insoluble à froid, ce qui permet de le purifier très facilement. Ainsi 100^{cc} d'eau à 0° n'en dissolvent que $0^{gr},072$ (1), et à 15° cette solubilité n'est guère plus grande. A chaud, il s'en dissout une proportion très notable ; la solution cristallise abondamment par le refroidissement, et les cristaux obtenus ont une forme d'autant plus simple que l'abaissement de température s'est fait plus rapidement.

La solution de permanganate lutéocobaltique est de couleur violette et se conserve assez longtemps à l'obscurité ; à la lumière, elle s'altère plus vite que celle du permanganate de potasse.

Action de la chaleur. — Lorsqu'on fait recristalliser ce sel, il faut opérer avec beaucoup de précautions, et ne pas dépasser la température de 70° à 80°.

Si l'on maintient l'ébullition pendant quelques minutes, il y a une perte considérable : il se dépose un mélange d'oxydes de cobalt et de manganèse, et il se dégage de l'ammoniaque. Si l'on évapore au bain-marie, on obtient des pseudomorphoses du sel primitif qui ont entièrement perdu leur solubilité.

(1) Cette solubilité a été déterminée en décolorant par de l'acide oxalique titré une solution saturée du sel.

Digitized by Google

Le permanganate lutéocobaltique est un corps explosif. Lorsqu'on chauffe la poudre dans un tube, elle se décompose brusquement avec incandescence et, si l'on opère sur le corps cristallisé, cette réaction est accompagnée d'une détonation assez forte pour que le tube soit projeté. L'expérience serait dangereuse si on l'effectuait sur plus de quelques décigrammes de la matière.

Il se dégage, en pareil cas, de l'ammoniaque et il reste un mélange d'oxydes très divisés.

Chauffé graduellement à l'étuve, il détone subitement à une température supérieure à 100°. Sous le choc du marteau, la poudre ou les cristaux détonent, quelquefois même avec violence.

La pulvérisation de ce produit doit se faire avec précaution ; elle est souvent accompagnée de petites crépitations.

Ce sel jouit, d'ailleurs, de toutes les propriétés oxydantes des permanganates.

Voici quelques autres réactions que présente ce corps.

L'acide chlorhydrique concentré le décompose avec dégagement de lumière et le transforme en un mélange de chlorure de manganèse et de chlorure lutéocobaltique.

Il est remarquable de voir le groupement (Co^2, 12 AzH^3) subsister dans une réaction aussi énergique.

Les acides sulfureux, oxalique agissent d'une manière analogue ; dans les deux cas l'action réductrice ne se porte nullement sur le sesquioxyde de cobalt.

Vu sa stabilité relative, ce sel devait pouvoir s'obtenir par la méthode générale qui sert à préparer les permanganates. En effet, quand on fait digérer du permanganate d'argent avec du chlorure lutéocobaltique, la solution filtrée donne par le refroidissement des octaèdres identiques à ceux que produit le permanganate de potasse.

Enfin, ce permanganate a la plus grande tendance à former des sels doubles. C'est ainsi qu'il se combine au

Digitized by Google

chlorure, au bromure, au sulfate et à l'azotate lutéocobaltiques. Ces composés sont tous cristallisables et plus solubles que les corps générateurs.

Parmi ces combinaisons, j'ai étudié plus spécialement les deux premières, et je vais maintenant en faire l'histoire.

Bromopermanganate lutéocobaltique

$$(Co^2, 12\,Az\,H^3)\begin{matrix}Br^4\\ 2\,Mn\,O^4\end{matrix}.$$

Lorsqu'on fait réagir à froid du permanganate de potasse sur du bromure lutéocobaltique dans les proportions de l'équation

$$6(Mn\,O^4\,K) + [Co^2, 12\,Az\,H^3]\,Br^6 = [Co^2, 12\,Az\,H^3]\,6\,Mn\,O^4 + 6\,K\,Br,$$

tout se passe comme dans le cas du chlorure, et il se précipite du permanganate lutéocobaltique sous la forme d'une poudre noire violacée. Mais lorsque les dissolutions ont été mélangées à chaud, elles déposent, par le refroidissement, des cristaux de deux espèces différentes. Outre les petits octaèdres noirs du sel décrit précédemment, on remarque au microscope des lamelles aplaties, à contour hexagonal, translucides et d'une couleur rose sous une mince épaisseur.

Pour obtenir ce nouveau corps à l'état de pureté, on effectue une double décomposition entre 6^{mol} de permanganate de potasse et 2^{mol} de bromure lutéocobaltique.

On dissout ce dernier dans la plus petite quantité possible d'eau à 80°, et l'on mêle avec la solution également concentrée du permanganate. On abandonne ensuite le mélange à lui-même. Il se fait une abondante cristallisation. Au bout de six heures, on recueille les cristaux sur du coton de verre, on les lave une ou deux fois à l'eau

Digitized by Google

froide, puis on les met à sécher sur l'acide sulfurique ou dans une étuve réglée à 50°.

Ainsi préparés, ils ont donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière.			Pour 100.
	gr		
(I) 0,2290.....	0,05335	d'ammoniaque, d'où Az =	19,25
(II) 0,2438.....	0,05652	» » Az =	19,09
(III) 0,8051.....	0,3264	d'eau..... » H =	4,50
(IV) 0,2990.....	0,2567	de bromure d'argent..... » Br =	36,53
(V) 0,3194.....	0,2733	» » Br =	36,41

	Calculé pour $(Co^2, 12AzH^3)\begin{matrix}Br^4\\2MnO^4\end{matrix}$	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	V.
Az.....	19,09	19,25	19,09	»	»	»
H.....	4,09	»	»	4,50	»	»
Br.....	36,36	»	»	»	36,53	36,41

Ce sel résulte donc de l'union de 1^{mol} de permanganate avec 2^{mol} de bromure lutéocobaltique.

On l'obtient avec une égale facilité par l'union directe des deux composants.

A cet effet, on fait dissoudre du permanganate lutéocobaltique ($1^{mol} = 1036$) dans une solution saturée à chaud du bromure correspondant ($2^{mol} = 1604$); on filtre rapidement et l'on abandonne au refroidissement. Le sel cristallise lentement en lamelles souvent assez grandes (1).

Enfin, ce composé se forme encore dans d'autres circonstances. Ainsi le permanganate lutéocobaltique se dissout abondamment dans une solution bouillante de bromure de potassium, et, par refroidissement, on obtient une cristallisation du sel double.

(1) Les analyses ont été effectuées sur des produits de ces deux préparations; on a pu constater l'identité parfaite des deux sels.

Digitized by Google

En présence d'un grand excès de bromure alcalin, il se produit en même temps un sel violet, cristallisé en hexagones réguliers, et qui, en raison de sa couleur et de son éclat particulier, se confond presque avec le sesquichlorure de chrome. Ces nouveaux cristaux n'ont pas été analysés, à cause de la facilité avec laquelle ils se décomposent. L'eau chaude les dissout et abandonne par évaporation spontanée : du bromure et du permanganate de potassium, et du bromopermanganate lutéocobaltique (1).

Nous verrons bientôt que ce sel complexe est loin d'être le seul en son genre.

Propriétés. — Le bromopermanganate lutéocobaltique apparaît au microscope sous la forme de petits cristaux aplatis, à contour hexagonal d'une grande netteté. Mesurés à l'aide d'un microscope à platine tournante, ces hexagones n'ont laissé voir que des angles de 120°, ce qui permet de supposer que la forme primitive est le prisme fondamental du système sénaire. Quoique ces cristaux soient souvent d'une régularité parfaite, ils s'allongent fréquemment suivant une direction quelconque, et offrent l'apparence de sections rhombiques.

Vus par transparence, ces cristaux sont d'un rouge rosé qui, pour une plus grande épaisseur, passe au brun.

Vus en masse et par réflexion, ils paraissent noirs. Ces lamelles sont généralement d'un éclat médiocre; cependant, obtenues en présence d'un excès de bromure lutéocobaltique, elles sont très brillantes. Leur poudre a une couleur qui rappelle celle de la murexide.

Le bromopermanganate lutéocobaltique est beaucoup plus soluble que chacun de ses deux composants; sa stabilité est aussi plus grande. Il est remarquable que sa solution ne se décompose qu'avec assez de lenteur à l'ébul-

(1) On trouvera plus loin l'étude du dérivé chloré correspondant.

Digitized by Google

lition; évaporée au bain-marie, elle reproduit même, par le refroidissement, les cristaux primitifs.

Chauffé à l'étuve à 50°, il ne s'altère pas. Au delà de cette température, il se décompose graduellement et, après quelques heures de chauffe, on ne dissout plus qu'un peu de bromure lutéocobaltique, tandis qu'il reste un résidu noir.

Chauffé brusquement, il décrépite avec violence, mais détone moins fortement que le permanganate. Il ne fait pas explosion sous le choc du marteau comme ce dernier; à peine fait-il entendre quelques crépitations lorsqu'on le frotte avec un corps dur.

Chloropermanganate lutéocobaltique

$$(Co^2, 12\,AzH^3)\begin{matrix}Cl^4\\ 2\,MnO^4\end{matrix}.$$

Ce sel, quoique identique au précédent, sous le rapport de la constitution, en diffère beaucoup par son peu de stabilité. On ne peut plus l'obtenir comme le dérivé bromé, en traitant le permanganate de potasse par un excès de chlorure lutéocobaltique; dans ces conditions, il se forme un sel plus complexe dont nous allons faire l'étude tout à l'heure.

Pour le préparer, on combine directement le chlorure et le permanganate lutéocobaltiques, ce qui ne peut se faire qu'en présence d'un grand excès de chlorure et en liqueur très concentrée.

4^{gr} (environ 8^{mol}) de chlorure lutéocobaltique sont dissous dans 65^{cc} à 70^{cc} d'eau chaude; puis on y ajoute 1^{gr} (environ 1^{mol}) de permanganate lutéocobaltique préalablement pulvérisé. En agitant, on parvient à obtenir une solution complète. Aussitôt, on filtre aussi rapidement qu'il est possible sur une petite bourre de coton de verre peu serrée, et la solution, d'un violet noir très in-

Digitized by Google

tense, laisse déposer par le refroidissement des cristaux hexagonaux qu'on laisse se développer environ pendant six heures.

Au bout de ce temps, on filtre; les cristaux sont essorés complètement à la trompe, on ajoute une petite quantité d'eau froide strictement suffisante pour déplacer l'eau mère et finalement on fait sécher sur l'acide sulfurique ou dans une étuve chauffée à 50°.

Ainsi préparé, le sel a donné à l'analyse les nombres suivants (1) :

	Matière.			Pour 100.
	gr	gr		
(I)	0,2230.....	0,06417	d'ammoniaque, d'où	Az = 23,69
(II)	0,2165.....	0,06375	» »	Az = 24,24
(III)	0,2416.....	0,07012	» »	Az = 23,90
(IV)	0,6171.....	0,2999	d'eau..... »	H = 5,39
(V)	0,2040.....	0,1715	de chlorure d'argent..... »	Cl = 20,78
(VI)	0,3271.....	0,2714	» »	Cl = 20,51

	Calculé pour $(Co^2, 12AzH^3)\begin{matrix}Cl^4\\2MnO^4\end{matrix}$	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Az	23,93	23,69	24,24	23,90	»	»	»
H	5,12	»	»	»	5,39	»	»
Cl.....	20,24	»	»	»	»	20,78	20,51

Ainsi, ce nouveau sel ne diffère du précédent que par la substitution de 4^{at} de chlore à 4^{at} de brome.

Sa couleur et sa cristallisation se confondent avec celles du bromopermanganate. Il constitue de petites lamelles noires qui, vues au microscope par transparence, paraissent rouges ou brunes suivant leur épaisseur. Une ou

(1) Les analyses accusent un léger excès de chlore : il est difficile, en effet, d'obtenir un sel rigoureusement pur.

Digitized by Google

deux fois, au lieu des hexagones aplatis qu'on observe d'habitude, j'obtins des cristaux d'une épaisseur sensible, d'apparence rhombique, noirs et ternes.

Ces cristaux sont toujours très petits, comme tous ceux des autres dérivés permanganiques.

Le chloropermanganate est décomposé par l'eau froide avec la plus grande facilité ; il perd ainsi du chlorure et le permanganate reste comme résidu.

Le peu de stabilité de ce sel rend sa préparation très délicate ; aussi importe-t-il de se conformer exactement aux indications que j'ai données plus haut. Le chloropermanganate se dissout sans décomposition dans une solution concentrée de chlorure lutéocobaltique.

Chauffé à 50°, il ne s'altère pas ; au delà, il se décompose, mais graduellement et sans détonation, si l'élévation de température est lente. Chauffé brusquement, il détone ; enfin, il se comporte en tous points comme le sel bromé correspondant.

Combinaison du chlorure de potassium avec le chlorure et le permanganate lutéocobaltiques

$$[Co^2, 12\,AzH^3]\begin{cases} Cl^2, 2\,KCl. \\ 4\,MnO^4 \end{cases}$$

Lorsqu'on mélange des solutions de permanganate de potasse et de chlorure lutéocobaltique, il se produit, ainsi que nous l'avons vu plus haut, du permanganate lutéocobaltique. Mais ce dernier sel n'est pas le seul qui se forme en pareille circonstance.

Bientôt, en effet, si le chlorure est en excès, le précipité formé d'abord se redissout et, au bout de quelques heures, on trouve au sein du liquide une abondante cristallisation composée de petites lames violettes de la forme d'un hexagone régulier.

Cette réaction est une des plus caractéristiques du chlo-

Digitized by Google

rure lutéocobaltique, surtout si l'on en suit les différentes phases au microscope. Si l'on transporte, en effet, une goutte du liquide sur le porte-objet, on n'aperçoit d'abord que des arborisations noires, assez analogues à celles du sel ammoniac. Peu d'instants après, apparaissent quelques cristaux qui grossissent à vue d'œil, et, au fur et à mesure qu'ils se développent, les arborisations se redissolvent; celles-ci finissent même par disparaître complètement et le champ est alors uniquement couvert de petits cristaux tabulaires, isolés, de couleur violette, et à contour hexagonal d'une grande régularité.

Pour obtenir aisément ce nouveau sel, on prépare une dissolution de $3^{gr},8$ (6^{mol}) de permanganate de potasse dans 60^{cc} d'eau, et l'on ajoute $4^{gr},3$ (2^{mol}) de chlorure lutéocobaltique préalablement dissous dans 75^{cc} du même liquide. Pour éviter toute décomposition, on ne mêle les deux liquides qu'après refroidissement. La cristallisation commence aussitôt; on abandonne pendant six à huit heures, puis on filtre; les cristaux violet noir sont essorés sur du coton de verre et séchés sur l'acide sulfurique ou dans l'étuve à 50°.

Contrairement à ce qu'on aurait pu supposer, par analogie avec ce qui se passe dans le cas du bromure, le corps qui se produit dans ces conditions n'est pas un chloropermanganate; l'analyse, en effet, a montré qu'il contient du potassium et a donné les résultats suivants :

	Matière.			Pour 100.
	gr	gr		
(I)	0,2507.....	0,0285	de cobalt..... d'où	Co = 11,36
(II)	0,2740.....	0,0325	» »	Co = 11,86
(III)	0,2912.....	0,1007	de sulfure de manganèse... »	Mn = 21,85
(IV)	0,2600.....	0,0893	» »	Mn = 21,71
(V)	0,3585.....	0,1988	de chlorure d'argent..... »	Cl = 13,71

Digitized by Google

	Matière.			Pour 100.
	gr	gr		
(VI)	0,2444.....	0,1349	» »	Cl = 13,64
(VII)	0,5233.....	0,2906	» »	Cl = 13,72
(VIII)	0,8934.....	0,4063	de chloroplatinate de potasse »	K = 7,28
(IX)	0,9652.....	0,4660	» »	K = 7,73
(X)	0,3831.....	0,1072	d'eau..... »	H = 3,10
(XI)	0,2666.....	0,05381	d'ammoniaque. »	Az = 16,62
(XII)	0,2917.....	0,05822	» »	Az = 16,43
(XIII)	0,2214.....	0,04462	» »	Az = 16,59

	Trouvé.						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Co.....	11,36	11,86	»	»	»	»	»
Mn.....	»	»	21,85	21,71	»	»	»
Cl.....	»	»	»	»	13,71	13,64	13,72
K.....	»	»	»	»	»	»	»
H.....	»	»	»	»	»	»	»
Az.....	»	»	»	»	»	»	»

	Trouvé.					
	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.
Co.....	»	»	»	»	»	»
Mn.....	»	»	»	»	»	»
Cl.....	»	»	»	»	»	»
K.....	7,28	7,73	»	»	»	»
H.....	»	»	3,10	»	»	»
Az.....	»	»	»	16,62	16,43	16,59

	Calculé pour $Co^2, 12AzH^3, 4MnO^4, Cl^4, K^2$.
Co.....	11,58
Mn.....	21,61
Cl.....	13,94
K.....	7,66
H.....	3,53
Az.....	16,50

Digitized by Google

Nous nous trouvons donc en présence d'un sel triple qui contient, outre les éléments du chloropermanganate lutéocobaltique, ceux du chlorure ou du permanganate de potassium.

En effet, la formule brute

$$Co^2, 12AzH^3, 4MnO^4, Cl^4, K^2,$$

à laquelle l'analyse m'a conduit, peut être mise sous deux formes différentes.

D'après une première manière de voir, le sel résulterait d'une combinaison de permanganate de potasse avec du permanganate lutéocobaltique :

$$(I) \qquad [Co^2, 12AzH^3]\begin{matrix} Cl^4 \\ 2MnO^4, 2MnO^4K \end{matrix}.$$

Dans le second cas, au contraire, ce serait une combinaison de chloropermanganate et de chlorure de potassium :

$$(II) \qquad [Co^2, 12AzH^3]\begin{matrix} Cl^2, 2KCl \\ 4MnO^4 \end{matrix}.$$

Nous allons examiner les faits qui militent en faveur de l'une ou l'autre de ces deux hypothèses.

Si l'on considère d'abord la formule (I), on voit que le chloropermanganate qui y figure n'est autre que celui qui a été décrit plus haut. Si donc on traitait ce sel par du permanganate de potasse, on devrait pouvoir réaliser la combinaison triple. Or, il n'en est rien, et l'on n'obtient, en pareil cas, que du chlorure et du permanganate lutéocobaltiques.

Si, d'autre part, le corps hexagonal avait la constitution représentée par la formule (I), il devrait se produire surtout en présence d'un excès de permanganate alcalin. C'est précisément le contraire qu'on observe : tandis

Digitized by Google

qu'avec 6^{mol} de MnO^4K et 1^{mol} de chlorure lutéo il ne se forme à peu près que du permanganate lutéocobaltique, on obtient exclusivement des lamelles violettes en doublant la proportion du chlorure.

La formule (I) est donc à rejeter.

Plusieurs modes de formation viennent, au contraire, confirmer la formule (II).

En effet, le sel hexagonal ne s'obtient pas seulement dans les circonstances mentionnées plus haut.

On peut le préparer par la combinaison directe du chlorure de potassium et du chloropermanganate lutéocobaltique. Il suffit de faire dissoudre ce dernier dans une solution concentrée du sel alcalin pour obtenir par le refroidissement une cristallisation du sel triple, ce qui peut s'exprimer par l'équation

$$2\underbrace{\left[Co^2, 12\,Az\,H^3 \begin{matrix} 2\,MnO^4 \\ Cl^4 \end{matrix}\right]}_{\text{Chloropermanganate lutéocobaltique.}} + 2\,KCl$$

$$= \underbrace{[Co^2, 12\,Az\,H^3]\,Cl^6}_{\text{Chlorure lutéocobaltique.}} + \underbrace{\left[Co^2, 12\,Az\,H^3 \begin{matrix} 4\,MnO^4 \\ Cl^2, 2\,KCl \end{matrix}\right]}_{\text{Corps hexagonal violet.}}.$$

Il est facile de s'assurer au microscope de la présence du chlorure lutéocobaltique ; si, en effet, on laisse évaporer à l'air libre une goutte du liquide, on remarque, outre les cristaux hexagones et les cubes de chlorure de potassium, des cristaux jaunes peu définis, disposés à la périphérie de la préparation.

Le chlorure de potassium se comporte de la même manière avec le permanganate lutéocobaltique lui-même ;

Digitized by Google

seulement il se produit ici du permanganate de potassium :

$$\underbrace{[Co^2, 12\,Az\,H^3]\,6\,Mn\,O^4}_{\text{Permanganate lutéocobaltique.}} + 4\,K\,Cl$$

$$= \underbrace{[Co^2, 12\,Az\,H^3]\begin{matrix}4\,Mn\,O^4\\ Cl^2, 2\,K\,Cl\end{matrix}}_{\text{Corps hexagonal violet.}} + 2\,Mn\,O^4\,K.$$

Il est aisé de reconnaître dans le résidu de l'évaporation la forme des cristaux de caméléon, toujours assez volumineux, allongés et portant des biseaux à chacune de leurs extrémités.

Reportons-nous enfin à l'équation

$$[Co^2, 12\,Az\,H^3]\,Cl^6 + 6\,Mn\,O^4\,K = [Co^2, 12\,Az\,H^3]\,6\,Mn\,O^4 + 6\,K\,Cl,$$

relative à la préparation du permanganate lutéocobaltique. Si, avant d'effectuer la double décomposition suivant ces proportions, on a fait dissoudre, avec un des deux sels, un grand excès de chlorure de potassium, on n'obtient plus que le corps hexagonal.

Les réactions qui viennent d'être exposées nous permettent donc d'assigner à ce dérivé la composition

$$[Co^2, 12\,Az\,H^3]\begin{matrix}Cl^2, 2\,K\,Cl\\ 4\,Mn\,O^4\end{matrix},$$

dont nous trouvons d'ailleurs des exemples dans plusieurs séries de composés ammoniocobaltiques.

Propriétés du sel hexagonal violet. — Ce corps est remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise et son aspect si caractéristique. Il se présente sous la forme d'hexagones réguliers, sans épaisseur, à contours nets et d'un diamètre qui dépasse rarement 4^{mm}. Une ou deux fois, la base portait une pyramide à six faces très sur-

Digitized by Google

baissée, et dans quelques cristallisations j'ai observé des étoiles à six branches dont la structure élégante rappelait celle des flocons de neige.

Vus sous une faible épaisseur, ces cristaux sont translucides et ils offrent alors la couleur violette caractéristique des permanganates.

Au microscope, ils ne peuvent être confondus avec ceux du chloro et du bromopermanganate, également hexagonaux. En effet, ces derniers, lorsqu'ils sont suffisamment minces, paraissent d'un rouge rosé, couleur qui vire au brun si l'épaisseur s'accroît; le sel triple, au contraire, paraît constamment rose ou violet.

Vu en masse, ce sel a une couleur variable suivant les conditions dans lesquelles il a été obtenu. Préparé par la réaction du permanganate de potasse sur le chlorure lutéocobaltique, en présence d'un faible excès de ce dernier, il paraît noir et ne se différencie pas des deux sels doubles décrits plus haut. Il a une couleur d'autant plus claire qu'on a pris un plus grand excès de chlorure; préparé à l'aide du chlorure de potassium, il acquiert un éclat gras particulier et se rapproche du sesquichlorure de chrome.

L'eau dissout aisément ce sel, mais non sans décomposition. Le dédoublement est surtout manifeste lorsqu'on chauffe; la molécule se scinde en ses trois éléments.

En effet, si on laisse évaporer lentement le liquide, on reconnaît, à l'aide du microscope : 1° des cristaux noirs et opaques de permanganate lutéocobaltique; 2° des agrégats jaunes formés de cristaux indistincts de chlorure lutéocobaltique; enfin 3° des cubes de chlorure de potassium.

Ce dédoublement si net vient confirmer de la manière la plus positive la constitution que j'ai cru devoir assigner à ce sel.

La facilité avec laquelle ce corps perd du chlorure de potassium rend son analyse très délicate. Dès qu'on les

Digitized by Google

lave, en effet, les cristaux perdent de leur netteté et commencent à se décomposer. Analysés à cet état, ils ont donné des poids de potassium variant de 3 à 6 pour 100 (théorie 7,66), et des poids de chlore voisins de 12 pour 100 (théorie 13,94).

Le sel hexagonal se dissout sans décomposition dans une solution de chlorure de potassium. Chauffé avec du chlorure lutéocobaltique, il se décompose partiellement en solution étendue. Si la concentration est suffisante, il se change en chloropermanganate :

$$[Co^2, 12AzH^3]\begin{matrix}\nearrow 4MnO^4\\ \searrow Cl^2, 2KCl\end{matrix} + [Co^2, 12AzH^3]Cl^6$$
$$= 2\left[Co^2, 12AzH^3\begin{matrix}\nearrow 2MnO^4\\ \searrow Cl^4\end{matrix}\right] + 2KCl.$$

On peut le chauffer à 50° sans altération ; au delà de cette température, il perd peu à peu son éclat et sa couleur, et à 120° il est entièrement décomposé. Chauffé brusquement, il fuse ou décrépite, en dégageant de l'ammoniaque. Il ne fait pas explosion sous le choc du marteau.

Autres dérivés du permanganate lutéocobaltique.

Le sel que je viens de décrire, loin d'être le seul qui possède cette composition, n'est, au contraire, que le type de toute une série de combinaisons analogues. En cherchant en effet à généraliser la réaction du chlorure de potassium, je suis arrivé à préparer plusieurs autres composés qui, par leur couleur et leur cristallisation, se confondent absolument. Je vais résumer rapidement les observations que j'ai pu faire dans cet ordre d'idées.

1° En remplaçant le chlorure de potassium par le chlorure d'ammonium, on obtient un sel violet qui cristallise avec la même facilité que le composé potassique. L'eau

Digitized by Google

lui enlève du sel ammoniac. Il est probable qu'on pourrait l'obtenir en partant du chlorure lutéocobaltique et du permanganate d'ammonium.

2° Le permanganate lutéocobaltique est très soluble dans le chlorure de sodium; mais le sel hexagonal sodique ne s'obtient qu'en laissant évaporer le liquide à siccité sur l'acide sulfurique. Le chlorure de lithium donne un résultat analogue.

3° Le bromure de potassium fournit une combinaison moins stable que le chlorure correspondant. Aussi, dans la réaction du permanganate de potasse sur le bromure lutéocobaltique, n'obtient-on jamais que du bromopermanganate; nous avons déjà dit, à propos de ce dernier sel, que, pour préparer la combinaison triple, il fallait chauffer du permanganate lutéocobaltique avec du bromure de potassium.

Dans les dérivés chlorés, on observe l'inverse; c'est le sel triple qui a plus de stabilité que le sel double.

4° Enfin, les bromures de sodium, d'ammonium et de lithium donnent naissance à des dérivés très instables qui se décomposent avec dégagement de brome ou d'acide bromhydrique.

5° Le permanganate lutéocobaltique ne se combine pas aux chlorures des métaux alcalino-terreux, ni aux chlorures de zinc, de cobalt, etc.

6° Si des sels haloïdes nous passons aux sels oxygénés, nous trouvons dans ce composé la même tendance à engendrer des sels doubles. Ainsi, il se combine au sulfate et au nitrate lutéocobaltiques. Tous ces corps cristallisent en lamelles hexagonales.

Je terminerai par un parallèle intéressant entre le sulfate et le permanganate lutéocobaltiques. Tandis que le chloropermanganate se combine aux chlorures alcalins, à l'exclusion de ceux des autres métaux, nous voyons le chlorosulfate s'unir aux chlorures des métaux précieux et

Digitized by Google

engendrer, par exemple, les sels triples :

$$[Co^2, 12\,AzH^3]\begin{cases} Cl^2, HgCl^2 \\ 2\,SO^4 \end{cases}, \qquad [Co^2, 12\,AzH^3]\begin{cases} Cl^2, PtCl^4 \\ 2\,SO^4 \end{cases},$$

combinaisons qui ont été étudiées par Krok (¹). Il a donc suffi de la substitution de l'acide sulfurique à l'acide permanganique pour modifier profondément l'affinité de la molécule.

Les quatre sels dont je viens de faire l'étude ont, comme on a pu s'en convaincre, des propriétés particulières qu'ils tiennent de la nature spéciale du groupe ammoniocobaltique. En raison de la solidité du radical $[Co^2, 12\,AzH^3]$, ils sont en tous points comparables aux permanganates métalliques simples. Ils sont même plus stables que quelques-uns de ces derniers : abandonnés à eux-mêmes, ils ne subissent aucune altération ; on a vu, au contraire, que le permanganate d'argent ammoniacal perdait rapidement son ammoniaque.

En raison de la facilité avec laquelle il engendre des sels doubles, le permanganate lutéocobaltique diffère d'ailleurs beaucoup du sel d'argent ammoniacal. Il participe en cela des propriétés générales des sels ammoniocobaltiques, où cette tendance à l'accumulation de plusieurs radicaux d'acide dans la même molécule est si manifeste. Enfin, faisons remarquer que les propriétés explosives, si marquées dans le sel simple

$$[Co^2, 12\,AzH^3]\,6\,MnO^4,$$

ainsi que dans le composé d'argent, disparaissent à peu près complètement, si une partie de l'acide permanganique est remplacée par un autre acide, comme cela arrive dans les sels doubles et triples qui sont décrits plus haut.

(¹) KROK, *Acta Univers. Lund.*, 1870.

Digitized by Google

APPENDICE.

Méthodes analytiques.

L'analyse des dérivés ammoniocobaltiques dont je viens de faire l'étude n'a pas toujours été chose facile; aussi vais-je décrire dans leurs détails les procédés dont j'ai fait usage.

L'*acide permanganique* a pu être dosé directement au moyen d'une solution titrée d'acide oxalique.

La présence du cobalt n'a pas d'influence fâcheuse, et la décoloration du caméléon se fait avec une grande netteté, si l'on a soin d'aciduler avec quelques gouttes d'acide sulfurique. Cependant, je n'ai généralement fait usage de cette réaction que pour déterminer des solubilités.

L'*hydrogène* a été déterminé par combustion avec l'oxyde de cuivre ou le chromate de plomb, ainsi que cela se fait pour les matières organiques.

A l'aide du cuivre réduit, je suis arrivé à décomposer complètement les produits nitreux. Cependant, on atteint difficilement le degré de précision que comporte l'analyse des substances hydrocarbonées.

Séparation du cobalt et du manganèse. — Cette analyse a été une des plus délicates, à cause du grand nombre de manipulations qu'elle exige.

Je me suis servi de la méthode qui a été donnée par Gibbs pour séparer le zinc, le manganèse, le nickel et le cobalt (1). D'après ce chimiste, on commence par transformer les deux métaux (Co, Mn) en chlorures; on ajoute à la solution de l'acétate de soude et l'on y fait passer un courant d'acide cyanhydrique. Puis on ajoute du sulfure de sodium, ce qui produit un précipité de sulfure de manganèse, tandis que le cobalt reste dissous à l'état de cobalticyanure alcalin.

(1) *Zeitsch. für Anal. Chemie*, t. III, p. 332.

Digitized by Google

L'emploi de l'acide cyanhydrique gazeux étant très incommode, j'ai remplacé le gaz par une solution aqueuse préparée immédiatement avant le besoin, et cette substitution a pu se faire sans inconvénient. D'autre part, dans le cours de l'analyse, j'ai été amené à opérer sur des sulfates, tandis que Gibbs part des chlorures ; je ne pense pas que ce léger changement puisse avoir de l'influence sur la réussite de l'opération.

Deux écueils sont à éviter soigneusement. D'une part, il faut que la précipitation du sulfure de manganèse soit complète, ce qui n'arrive qu'en l'absence de toute trace de sel ammoniacal ; d'où l'emploi de sulfure de sodium au lieu de sulfure d'ammonium.

Pour la même raison, Gibbs recommande de se servir de gaz HCy, les solutions s'altérant rapidement et pouvant contenir peu de temps après leur préparation de l'oxalate d'ammoniaque.

D'un autre côté, il peut arriver qu'avec le sulfure de manganèse il se précipite du cyanure de cobalt et surtout du cobalticyanure de manganèse.

On ne pare à cette cause d'erreur qu'en employant un grand excès d'acétate de soude ; des expériences préalables que j'ai faites, il résulte en effet que, pour un mélange de $0^{gr},10$ de sulfate de cobalt et $0^{gr},10$ de sulfate de manganèse, il faut 3^{gr} de ce sel.

Voici comment je procède à l'analyse :

La matière est dissoute à l'aide d'une solution aqueuse d'acide sulfureux ; on évapore à siccité après avoir ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique, et l'on calcine le résidu dans une grande capsule de platine. On transforme ainsi le sel en un mélange de sulfates de cobalt et de manganèse. Quand il ne se dégage plus de sels ammoniacaux, on reprend par l'eau le résidu de la calcination, on ajoute une quantité suffisante d'acétate de soude et quelques gouttes d'acide cyanhydrique.

Digitized by Google

La liqueur ainsi obtenue doit avoir une teinte jaune orangé foncé et être parfaitement limpide. Lorsqu'on s'en est assuré, on y verse un léger excès de sulfure de sodium; aussitôt il se précipite du sulfure de manganèse. On laisse déposer vingt-quatre heures, on recueille sur filtre, et l'on termine cette première partie de l'analyse en pesant le manganèse à l'état de sulfure anhydre, après calcination avec du soufre dans un courant d'hydrogène, suivant l'excellente méthode de H. Rose (1).

Il est plus long de séparer le cobalt. Pour y arriver, on évapore à siccité avec de l'acide chlorhydrique la liqueur séparée par filtration du sulfure de manganèse; puis le résidu est traité par l'acide sulfurique et calciné dans une grande capsule de platine. Après redissolution dans l'eau, on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque; le sulfure de cobalt est repris par l'eau régale, et la liqueur est précipitée par la potasse; l'oxyde ainsi obtenu est réduit enfin dans un courant d'hydrogène. Ce n'est que grâce à toutes ces transformations qu'on arrive à un résultat exact.

On voit que cette séparation est d'une exécution pénible et surtout très longue; mais, en revanche, on arrive, avec un peu d'habitude, à une grande exactitude dans les résultats.

Dosage du potassium. — En présence de la petite quantité de métal alcalin qui se trouve dans le sel hexagonal violet, j'hésitai à me servir de la méthode générale qui consiste à éliminer le cobalt et le manganèse à l'état de sulfures. Je crus d'abord arriver au but à l'aide du procédé suivant :

Je commençais par réduire l'acide permanganique en chauffant le sel avec une solution étendue d'acide oxa-

(1) Il importe de ne faire usage que d'hydrogène pur; le soufre qui m'a servi avait été lui-même débarrassé de toutes ses impuretés par une cristallisation dans le sulfure de carbone.

Digitized by Google

lique aiguisée d'un peu d'acide azotique. Le mélange d'oxalates et d'azotates ainsi obtenu était évaporé à siccité et le résidu chauffé au rouge sombre jusqu'à ce que le tout fût transformé en une poudre noire, mélange d'oxydes de cobalt et de manganèse et d'un sel soluble de potassium. Je reprenais par l'eau, j'évaporais de nouveau avec de l'acide azotique, ce qui permettait d'éliminer par une légère calcination une petite quantité de cobalt et de manganèse passée dans la solution ; finalement, le potassium était transformé en chlorure par des évaporations répétées en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, et pesé à cet état.

Après cinq ou six essais, j'obtins des chiffres tellement inférieurs à ceux prévus par la théorie, qu'il y avait évidemment, au cours des opérations, une perte considérable.

M'étant assuré qu'un tel déficit ne pouvait être uniquement dû à la volatilité du chlorure alcalin, j'eus l'idée de rechercher si une partie du potassium ne restait pas en combinaison avec le bioxyde de manganèse, sous forme de manganite (composés de M. Gorgeu). Un essai dirigé dans ce sens confirma pleinement cette prévision : l'acide chlorhydrique, en effet, enlève une quantité notable de potassium au résidu de la calcination, déjà privé des sels solubles par des lavages à l'eau.

Dès lors, la méthode était à rejeter. Après quelques tâtonnements, je m'arrêtai au procédé suivant :

La matière fut dissoute à l'aide de l'acide chlorhydrique pur étendu d'eau. Quand tout dégagement de chlore eut cessé, le liquide fut évaporé à sec et le résidu repris par l'eau, ce qui donna une solution jaune renfermant des chlorures de manganèse et de potassium et du chlorure lutéocobaltique. On fit bouillir avec de la soude (exempte de potasse), jusqu'à départ complet de l'ammoniaque, puis on sépara par le filtre le mélange des deux oxydes métalliques. Enfin, dans le liquide filtré, les deux alcalis

Digitized by Google

furent séparés à l'aide du chlorure de platine et le potassium pesé à l'état de chloroplatinate (¹).

Dosage du chlore et du brome. — On sait que, dans la plupart des combinaisons ammoniacales du cobalt, et notamment dans les dérivés purpuréocobaltiques, le chlore n'est pas précipité complètement par l'azotate d'argent, même à l'ébullition. Cependant le chlorure lutéocobaltique se comporte, à cet égard, comme les sels haloïdes ordinaires. Mais on ne peut plus faire intervenir directement le sel d'argent lorsque la matière à analyser contient de l'acide permanganique; ce dernier doit préalablement être réduit à l'état de sel de protoxyde de manganèse à l'aide d'un agent réducteur convenablement choisi.

Une ou deux fois, j'ai fait usage du sulfate de fer, mais j'ai trouvé bien préférable l'emploi de l'acide sulfureux; il suffit de chauffer légèrement avec quelques gouttes d'une solution de ce gaz et d'en chasser l'excès par un courant d'air; on précipite alors par l'azotate d'argent, comme dans le cas général.

Cette manière de conduire l'analyse donne de très bons résultats, quand on se trouve en présence d'un chlorure; mais je dus renoncer à son emploi dans le cas du bromopermanganate.

Chaque fois, en effet, j'obtenais des différences notables dans deux ou trois opérations consécutives, et le poids de brome ainsi trouvé restait toujours inférieur à celui qui était exigé par la théorie.

Pendant quelque temps, je me servis, pour l'un ou l'autre métalloïde, du procédé qui est usité quelquefois en Chimie organique, pour le dosage du chlore, du brome et de l'iode, c'est-à-dire la calcination avec la chaux vive.

(¹) Pour le succès de cette opération, il était nécessaire que le mélange ne contînt pas d'autres sels que des chlorures; aussi remarquera-t-on que la réduction de l'acide permanganique a été obtenue à l'aide de l'acide chlorhydrique, à l'exclusion de l'acide sulfureux employé généralement.

Digitized by Google

Mais je renonçai bientôt à son emploi. En effet, lorsque, après calcination, on redissout la matière dans l'acide azotique étendu, on se trouve en présence d'oxydes supérieurs de manganèse et de cobalt qui, décomposant le sel haloïde, en dégagent le chlore ou le brome. La perte observée de ce chef était assez importante pour que je dusse rechercher une autre méthode d'analyse.

Finalement, je me suis arrêté au mode opératoire suivant :

On réduit d'abord l'acide permanganique en chauffant avec un peu d'acide sulfureux; la solution jaune ainsi obtenue est bouillie avec de la soude pure. Quand l'ammoniaque s'est complètement dissipée, on filtre pour séparer les oxydes métalliques et l'on procède ensuite comme dans le cas d'un chlorure quelconque.

Dosage de l'azote. — L'azote a toujours été déterminé à l'état d'ammoniaque en chauffant le sel à analyser avec de la soude et recueillant l'ammoniaque qui se dégage dans de l'acide sulfurique titré. L'appareil dont je me suis servi était le suivant :

La réaction s'effectue dans un ballon d'un litre, dont le col est fermé par un bouchon de caoutchouc. Dans celui-ci s'engage l'extrémité, en bec de flûte, d'un tube ascendant, relié, sans solution de continuité, à un serpentin en verre placé verticalement. A la naissance de ce dernier, on a soudé un entonnoir à robinet, ce qui permet, à la fin de chaque analyse, de laver le tube avec quelques grammes d'eau et d'entraîner ainsi les traces d'ammoniaque qui ne se seraient pas condensées. L'extrémité inférieure du serpentin, également taillée en bec de flûte, se rend dans un ballon de $25o^{cc}$, où l'on reçoit le produit de la distillation.

Pour décomposer le sel, j'emploie dans chaque opération 25^{cc} d'une solution à 30 pour 100; dans ces conditions, l'analyse se fait très rapidement : il ne faut que sept à huit minutes pour porter le liquide à l'ébullition, et au

Digitized by Google

bout d'une demi-heure, ou quarante minutes au plus tard, l'ammoniaque a passé entièrement dans le récipient. Il ne reste plus alors qu'à titrer avec la soude.

Telle est la manière d'opérer, quand il s'agit d'un sel ammoniocobaltique ordinaire.

L'analyse des dérivés permanganiques comportait, au contraire, des difficultés assez sérieuses. Au premier abord, je n'observai rien de particulier, plusieurs dosages effectués successivement sur un même sel pur donnant des résultats assez concordants.

Mais, dans l'impossibilité où je me trouvai bientôt d'établir des formules, en prenant pour base les résultats de mes expériences, j'eus l'idée de rechercher si une partie de l'ammoniaque, s'oxydant sous l'influence de l'acide permanganique, ne restait pas dans le liquide à l'état d'azotate ou d'azotite alcalin.

A cet effet, 5^{gr} du sel hexagonal violet furent bouillis avec de la soude jusqu'à départ total de l'ammoniaque. La solution verte de manganate ainsi obtenue fut décolorée par un peu d'alcool, filtrée pour la séparer des oxydes métalliques, et évaporée à siccité.

Or ce résidu, repris par l'acide sulfurique étendu, dégagea d'abondantes vapeurs nitreuses et donna une coloration bleue intense avec le réactif de Tromsdorff. Dès lors, il était évident que l'acide permanganique oxyde l'ammoniaque en solution alcaline.

Pour donner une idée de l'importance de la perte observée, je vais citer des chiffres relatifs à des analyses faites par la méthode indiquée ci-dessus :

Permanganate lutéocobaltique.		Sel hexagonal violet.	
Azote		Azote	
trouvé.	théorique.	trouvé.	théorique.
10,80	16,21	14,36	16,50
10,55	»	14,48	»
65 %	100 %	87 %	100 %

Digitized by Google

Ainsi, dans le sel hexagonal, qui contient 21,61 pour 100 de manganèse, les $\frac{13}{100}$ de l'ammoniaque passent à l'état d'oxyde d'azote, et cette proportion s'élève à 35 pour 100 dans le cas du permanganate lutéocobaltique, beaucoup plus riche en manganèse que le précédent (31,85 pour 100).

L'acide permanganique étant une cause de trouble dans les dosages d'ammoniaque, il devenait nécessaire de le supprimer au moyen d'un agent réducteur convenablement choisi. Dans ce but, je me suis servi d'abord de l'acide sulfureux. Le sel était chauffé légèrement avec de l'eau additionnée d'une solution récente de ce gaz, puis on chassait l'excès de ce dernier par un courant d'air. J'obtins, en procédant de la sorte, des chiffres si discordants que je dus abandonner l'emploi de ce réactif.

Finalement, je me suis arrêté au procédé suivant :

Le sel est dissous dans 300^{cc} à 350^{cc} d'eau aiguisée d'un peu d'acide sulfurique, et la solution violette décolorée par l'acide oxalique ; on laisse refroidir. Le liquide jaune ainsi obtenu ne contient plus que du sulfate lutéocobaltique et du sulfate de manganèse, et peut être soumis dès lors au traitement indiqué plus haut.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'INCLINAISON DES TALUS DE MATIÈRES MEUBLES;

PAR M. J. THOULET,
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

La recherche des valeurs de l'inclinaison des talus formés par des matières meubles, les variations éprouvées par ces inclinaisons d'après la forme, la densité,

Digitized by Google

la nature des matériaux constituants, ont depuis longtemps attiré l'attention des savants et des ingénieurs. Le sujet possède une importance considérable, aussi bien au point de vue théorique qu'au point de vue pratique, car il touche immédiatement aux conditions de stabilité et, par conséquent, de sécurité des déblais et des remblais le long des routes, des chemins de fer et des travaux d'art. Le problème présentait un intérêt particulier, surtout à l'époque où la théorie des soulèvements des montagnes, imaginée par Léopold de Buch, soutenue par Élie de Beaumont avec toute l'autorité de son talent, était attaquée par un grand nombre de géologues. Il faudrait remonter aux fameuses querelles des neptunistes et des plutonistes pour retrouver pareille passion parmi le monde scientifique. Connaissant, en effet, l'angle limite du talus constitué par une matière donnée, on en conclut immédiatement que, en dessous de cette valeur, le terrain a pu n'être point déplacé, tandis qu'en dessus le dépôt sédimentaire est trop incliné pour s'être fait dans de pareilles conditions, de sorte qu'il s'est certainement produit un exhaussement, un soulèvement postérieurement à l'époque de la déposition. La théorie des soulèvements n'agite plus maintenant les esprits; l'évaluation des angles des talus n'en reste pas moins intéressante, parce qu'elle trouve son application immédiate dans l'étude des fonds sous-marins. On sait combien la Géologie, entrant enfin dans la voie des recherches rationnelles, se préoccupe aujourd'hui de chercher dans ce qui se passe au sein des mers actuelles la clef des phénomènes qui se sont accomplis aux époques anciennes et qu'on s'était jusqu'alors borné à décrire avec plus ou moins d'exactitude.

Déjà, en 1834, M. Ami Boué (1) s'élevait avec raison contre l'opinion de M. Burat, qui prétendait qu'aucun

(1) *Bulletin de la Soc. géol. de France*, Ire série, t. V, p. 236.

Digitized by Google

dépôt n'était susceptible de se former sur une butte ayant une inclinaison de 25° et même seulement de 15°. La même année, Elie de Beaumont, dans ses Leçons au Collège de France (1), donnait comme maximum des pentes, mesurées sur les cônes de déjection des torrents, une valeur comprise entre 5° et 12°, et, après avoir expliqué avec un grand détail les procédés géodésiques employés par lui pour obtenir pratiquement ces angles, il attirait spécialement l'attention de ses auditeurs sur la faiblesse de l'inclinaison des dépôts sous-marins auxquels il attribuait les valeurs suivantes à l'embouchure des principaux fleuves :

	° ′
Mississipi	1 0
Tibre	45
Rhône	30
Ebre	17
Danube	12
Pô	9
Gange	4

La première tentative faite pour étudier synthétiquement la question est due à M. Rozet (2), qui, en 1835, cloua sur une grande planche huit autres planches plus petites, formant deux lignes parallèles de quatre chacune, ayant respectivement des inclinaisons de 7°, 9°, 15°, 19°, 29°, 30°, 34° et 37°. Le système étant placé horizontalement dans le fond d'une baignoire, il fit jeter dans celle-ci, remplie d'eau, un mélange composé de cailloux dont les plus gros avaient 1^{cm} de diamètre, de sable ordinaire, de terre meuble de jardin et de farine de maïs. On agita fortement avec une pelle de bois, on laissa reposer plusieurs heures, puis on vida lentement l'eau et l'on examina le dépôt formé sur la planche horizontale et sur les planches

(1) Elie de Beaumont, *Leçons de Géologie pratique*, t. II, p. 20.
(2) *Bulletin de la Soc. géol. de France*, 1re série, t. VI, p. 340.

Digitized by Google

inclinées, qui furent trouvées recouvertes d'une couche épaisse de 3^{cm} à $1^{cm},5$, offrant à sa surface supérieure des ondulations d'autant plus sensibles que cette couche était plus épaisse.

Ces ondulations, auxquelles l'auteur attache une certaine importance, me semblent être dues à des irrégularités produites par la couche de cailloux déposée au début ou bien encore aux remous qui se sont fait sentir dans la baignoire longtemps après le moment où le dépôt avait commencé à s'effectuer et où l'on avait cessé d'agiter avec « la pelle de bois ». Analogues aux *rill-marks* des plages, elles sont plutôt un accident qu'un élément expérimental à prendre en considération, et cette opinion est confirmée par les expériences postérieures de Bischof qui, exécutées avec beaucoup plus de précision quoique dans des conditions essentielles identiques, n'ont jamais laissé constater l'existence de ces ondulations.

Les conclusions de M. Rozet furent les suivantes :

1° Des dépôts réguliers peuvent avoir lieu jusque sous l'inclinaison de 30°;

2° L'épaisseur du dépôt diminue à mesure que l'inclinaison augmente;

3° Les matières les moins pesantes peuvent se déposer sur des surfaces plus inclinées que les autres ;

4° Un dépôt de cailloux peut se déposer en couches régulières sous une inclinaison de 15°.

A la même époque, M. de la Bèche (1) exécuta d'autres expériences en détournant dans un bassin les eaux d'un ruisseau, chargées à dessein de gravier et en observant les sédiments après assèchement. Elles tendaient à prouver par la comparaison des divers modes de déposition des graviers, des sables et des argiles apportés par un même cours d'eau, que dans la nature les strates sont d'autant

(1) De la Bèche, *How to observe*, p. 72.

Digitized by Google

plus près d'être horizontales qu'elles sont constituées par des éléments plus fins. Nous verrons dans la suite que le phénomène s'explique aisément. En premier lieu, l'eau qui tient ces éléments fins en suspension peut, dans son mouvement, couvrir avant de s'en séparer de plus vastes espaces, de sorte que l'épaisseur du dépôt en est fortement diminuée; en outre, les matières fines obéissent bien mieux que les matériaux lourds aux impulsions causées par l'agitation du liquide ambiant et qui tendent à aplanir les talus.

M. de Collegno (1), rendant compte des expériences de MM. Rozet et de la Bèche, et reprenant les chiffres cités par E. de Beaumont, en conclut que « toute couche d'une épaisseur uniforme sur de grandes étendues et inclinée de quelques degrés est une chose trop différente de ce qui se passe dans la formation des dépôts actuels pour qu'on puisse croire que l'inclinaison n'en résulte pas d'un mouvement postérieur à son dépôt ».

Une discussion suivit, à laquelle prirent part Elie de Beaumont et M. Boblaye, partisans de la faiblesse des angles d'inclinaison des surfaces sur lesquelles peuvent se faire les dépôts, et MM. Rozet et Boubée, d'opinion contraire. Elie de Beaumont se borna à s'appuyer sur les cotes de sondage en diverses mers, qui donnent à celles-ci une inclinaison des plus minimes pour leur fond, et à affirmer, sans fournir de preuve, que sous une inclinaison de 3° seulement les courants creusent au lieu de déposer.

En 1842, Charles Martins (2) cite la loi énoncée par Dufrénoy et Elie de Beaumont (3), que l'angle d'un talus de matériaux meubles est constant pour un même genre de matériaux, et que sa valeur limite est la même dans

(1) *Bulletin de la Soc. géol. de France*, 1re série, t. VII, p. 116.

(2) *Bulletin de la Soc. géol. de France*, 1re série, t. XIII, p. 340.

(3) *Mémoires pour servir à une description géologique de la France*, t. IV, p. 160.

Digitized by Google

l'air où au sein d'une masse d'eau tranquille. Il confirme en outre, par divers exemples, les opinions de M. Yates (1), qui a observé que, dès qu'on atteint les bords d'un delta, on trouve des profondeurs considérables, et de Lyell (2), qui estime à 30° ou 40° l'inclinaison du talus sur les bords du delta de la Kander, dans le lac de Thun. En général, les auteurs qui veulent démontrer que les dépôts peuvent se produire sur des surfaces très inclinées prennent tous comme exemples des deltas lacustres, tandis que ceux qui ont besoin de l'opinion contraire pour confirmer leurs théories se basent sur des mesures fournies par des deltas marins. M. Charles Martins remarque que dans le cas où un delta est rongé par un courant, il peut devenir vertical.

L'ensemble le plus complet d'observations relatives aux angles de talus a été publié en 1842 par M. Leblanc (3). Déjà, quatre années auparavant, le même géologue s'était préoccupé de la question et avait constaté (4) que, nulle part, dans les Vosges et le Jura, on ne trouvait de talus ayant plus de 70 de hauteur pour 100 de base, c'est-à-dire 35°, et il avait cru observer que les éboulements formés en partie de marnes semblaient avoir une pente un peu moins forte, 65 de hauteur pour 100 de base, soit 33°, ce qu'il attribuait à un tassement de la marne. Cette fois, après avoir mesuré un grand nombre de talus naturels, en avoir produit artificiellement quelques-uns avec de la cendrée de plomb de divers calibres, des graines telles que du millet, de la vesce, du chènevis, de la moutarde

(1) YATES, *Remarks on the formation of alluvial deposits;* Edinburg, (*New Phil. Journ.*, t. XI, p. 1831).

(2) LYELL, *Principles of Geology*, t. IV, p. 83, 4e édit., 1835.

(3) LEBLANC, *Observations sur le maximum d'inclinaison des talus dans les montagnes* (*Bulletin de la Soc. géol. de France*, 1re série, t. XIV, p. 85).

(4) *Bulletin de la Soc. géol. de France*, 1re série, t. IX, p. 411.

Digitized by Google

blanche, des haricots, de l'avoine, du blé; puis du sable, de la farine, du plâtre, et avoir établi un tableau contenant 126 mesures, il arrive aux conclusions suivantes :

1° L'angle de talus d'éboulement de la plupart des roches ne dépasse pas 35°.

2° Cet angle est indépendant de la densité des corps constituant le talus.

3° La raideur d'un talus dépend du poli des surfaces, le talus étant d'autant plus raide que les graines sont plus rugueuses.

4° Un peu d'eau raidit les talus de sable et de terre, tandis qu'une quantité d'eau plus considérable les ramène à une pente très faible.

Enfin, l'auteur ayant reconnu que la cendrée de plomb fine fournit un angle de talus de 22°,3, tandis que de la cendrée de gros grains d'un diamètre triple des précédents en donne un de 25°, aurait pu conclure de cette unique expérience que :

5° Lorsque des talus sont formés par des éléments ayant la même densité, mais des diamètres différents, les talus des plus gros grains posséderont les pentes les plus raides.

Les discussions relatives à la théorie des soulèvements amenèrent de nouvelles expériences en 1850. M. de Wegmann construisit en plâtre, au fond d'un bassin d'environ 15^{mc}, un relief analogue à celui du sol sous-marin, avec des pentes ne dépassant pas 40°; il y amena un ruisseau dans les eaux duquel il avait successivement mêlé du sable fin, puis du charbon en poudre, et ainsi de suite à plusieurs reprises. Entre chaque dépôt, il vidait à moitié le bassin avec un siphon effilé. Le bassin étant mis à sec, M. de Wegmann s'assura que des couches alternantes, parfaitement distinctes l'une de l'autre par la nature des matériaux et leur couleur, s'étaient régulièrement moulées sur le fond. On était donc en droit de conclure que :

1° Des couches sédimentaires lacustres et marines ont

Digitized by Google

pu se superposer sur des plans inclinés toutes les fois que la pente n'excédait pas 40°, cette pente étant l'inclinaison maximum qu'affectent les éboulis de montagnes et, en général, toutes les matières mobiles, le blé par exemple, quand elles s'accumulent en tombant sur une surface plane.

2° Il pourrait, par conséquent, n'être pas toujours nécessaire de recourir à des soulèvements ou affaissements violents, à des plissements, à des refoulements du sol, conséquence d'une action souterraine postérieure, pour expliquer l'inclinaison de certaines couches s'appuyant sur d'autres en stratification discordante, ces couches inclinées ayant pu se mouler paisiblement au sein des eaux sur les premières boursouflures du sol, résultant de la solidification intumescente de l'écorce terrestre, dont elles reproduisaient ainsi le relief ébauché.

3° On pourrait déduire de ce mode de sédimentation par couches inclinées la contemporanéité de faunes placées à des niveaux différents.

De semblables conclusions étaient trop en contradiction avec les données fondamentales des paléontologistes et des partisans de la doctrine des soulèvements pour ne pas donner lieu à une vive discussion (1). Élie de Beaumont présidait précisément la séance du 1er avril 1850 pendant laquelle le travail de M. Wegmann était présenté. M. Constant Prévost cita d'autres expériences exécutées par lui-même et qui lui avaient permis d'obtenir des dépôts sur des pentes de 20°, 30° et 35°; il signala, sans d'ailleurs la préciser nettement, l'influence que pouvait avoir le mouvement des vagues sur le mode de sédimentation des fonds marins, et fixa à 40m la profondeur à laquelle la mer est d'une immobilité absolue. Quant à Élie de Beaumont, après avoir traité assez dédaigneusement

(1) *Bulletin de la Soc. géol. de France*, 2e série, t. VII, p. 353.

Digitized by Google

les expériences décrites sous le nom de *récréations géologiques,* il prétendit qu'il aurait fallu, pour imiter la nature, agiter l'eau *avec toute l'intensité possible.* M. de Wegmann, soutenu par MM. Constant Prévost, Boblaye et Deshayes, répliqua qu'un mouvement, loin de favoriser le dépôt des couches et leur superposition, eût produit un mélange confus des matériaux et n'eût, au contraire, pas imité ce qui s'accomplit au fond des mers où, l'action des vents, des courants et des marées cessant de se faire sentir au-dessous de 40^{m}, la sédimentation doit s'opérer paisiblement.

Il est étrange de voir Élie de Beaumont, adversaire résolu et injuste de la méthode expérimentale en Géologie, pressentir instinctivement, par une sorte de flair scientifique et sans être en état d'en donner le motif, le point faible des expériences dont il s'agissait et l'importance du mouvement sur le mode de dépôt des matériaux solides au sein des eaux douces ou salées. Comme il arrive dans la plupart des discussions, chacun des adversaires avait en partie raison et en partie tort ; la vérité se trouvait encore entre les deux camps. M. de Wegmann ne songeait ni aux phénomènes physiques de dissolution, ni aux phénomènes chimiques de décomposition qui diminuent indirectement la pente des talus, et il n'accordait pas une importance suffisante aux mouvements de l'Océan lui-même, ainsi que des fleuves qui y aboutissent et qui ont pour effet d'étaler les talus de sédiments une fois déposés et de les répandre sur une surface considérable avant cette déposition. Si Élie de Beaumont, plus confiant dans l'expérimentation, avait appliqué ce mouvement qu'il réclamait, quoique cependant avec moins d'exagération, il aurait obtenu des résultats assez voisins de l'exactitude et présentant en outre cet avantage qu'il aurait pu s'en faire une arme pour la défense de ses théories favorites.

Digitized by Google

Bischof (1) a étudié synthétiquement le mode de sédimentation des matières meubles au sein de l'eau. Il employait dans ce but une caisse rectangulaire contenant environ 35^{lit} d'eau, munie d'un double fond susceptible de s'incliner à volonté ; il mettait en suspension dans l'eau un poids constant d'argile fine (environ 400^{gr}), laissait déposer, soutirait et pesait le dépôt formé sur le fond incliné d'un angle connu. Pour des inclinaisons de 0°, c'est-à-dire l'horizontalité, 5°, 10° et 15°, les quantités de sédiment étaient entre elles comme les nombres 100, 90, 80 et 70; avec des inclinaisons de 20°, 25° et 30°, les quantités trouvées furent très variables selon les expériences ; avec une inclinaison de 45°, le dépôt fut presque nul (0,8 pour 100). Cette inclinaison est donc la limite au-dessus de laquelle les sédiments ne se déposent plus ; elle est supérieure à celle qu'indiquent mes expériences, ce que j'attribue à ce que Bischof recevait ses sédiments sur un plan en bois légèrement raboteux qui opposait au glissement des particules une certaine résistance; mais, en outre, comme elle est obtenue au sein d'une eau à peu près tranquille, elle serait encore beaucoup trop élevée si l'on voulait l'appliquer aux phénomènes naturels. Remarquons enfin que, dans ces expériences, la chute même des matières solides a suffi pour déterminer dans le liquide un mouvement suffisant pour donner lieu aux irrégularités constatées dans le cas des inclinaisons supérieures à 20°.

Bischof crut devoir conclure que les couches sous-marines produites par la déposition uniforme de particules solides en suspension dans l'eau des mers tendent à diminuer la pente des portions du sol déjà inclinées toujours voisines de la terre et, pour des surfaces égales, à exhaus-

(1) Bischof, *Lehrbuch der chemischen und physik. Geologie.*, Suppl. Band, p. 40.

Digitized by Google

ser dans une proportion beaucoup plus considérable les portions horizontales plus éloignées des continents. La première de ces deux conclusions est vraie. Quant à la seconde, si elle est exacte théoriquement et même dans les conditions de l'expérience, elle est pratiquement erronée, parce que l'auteur ne tient pas compte des phénomènes physiques et chimiques, fonctions de la durée d'immersion et qui, par conséquent, produisent des effets surtout sensibles pour les sédiments profonds. De plus, il ne prend en considération ni l'hétérogénéité des sédiments naturels ni le mouvement agissant pour exagérer la première conclusion dans les parties voisines des côtes, mais pour atténuer au contraire la seconde dans les parties profondes. Or, la propagation seule des secousses de tremblements de terre à travers le bassin entier des océans suffirait à démontrer que les abîmes les plus profonds ne sont point dans un état d'immobilité absolue.

Pour suivre l'ordre chronologique, nous mentionnerons les expériences et observations récentes faites par M. Fayol (1) à l'appui de son ingénieuse théorie de la formation de la houille par flottage, entraînement et sédimentation très rapide des matières végétales.

Les ingénieurs dont il m'a été possible de consulter les travaux ont moins cherché à expérimenter et à formuler des lois, qu'à mesurer directement sur le terrain et à fournir des listes d'angles de talus reconnus pratiquement comme stables et constitués par des matériaux de nature déterminée.

Je me suis proposé d'étudier expérimentalement l'influence de quelques-unes des causes qui modifient l'angle d'un talus formé par des matériaux meubles et, dans ce but, j'ai employé le dispositif suivant.

Une cuve à parois rectangulaires en verre a été remplie

(1) LAPPARENT, *Traité de Géologie*, 2e édit., p. 862.

Digitized by Google

d'une quantité suffisante de liqueur d'iodures (dissolution d'iodure de potassium et d'iodure de mercure) amenée à chaque expérience et par une addition convenable d'eau à une densité variable, mais déterminée. Dans certaines expériences, la cuve était remplie d'eau pure et même laissée vide. Alors, par un tube effilé disposé verticalement, on faisait tomber très lentement, par très petites quantités à la fois, dans cette cuve placée bien horizontalement et sur un support absolument fixe (pierre scellée dans un mur), du quartz cristallisé concassé de deux grosseurs différentes. Les grains du premier échantillon avaient tous traversé un tamis à ouvertures rondes de $0^{mm},8$ de diamètre. On pouvait donc admettre que le diamètre de ces grains était de $0^{mm},9$. Ceux du second échantillon avaient traversé une batiste fine; leur diamètre était assez variable, mais les plus gros grains, très rares d'ailleurs, mesurés au microscope, ne dépassaient pas $0^{mm},8$ de diamètre; nous désignerons cet échantillon sous le nom de quartz porphyrisé. Enfin nous avons pris un sable naturel recueilli sur la grève de Trestrau, près de Perros-Guirec (Côtes-du-Nord), simplement lavé à l'eau distillée. La composition en était assez hétérogène, car on y trouvait en majeure partie du quartz, puis du feldspath, un peu de calcaire provenant de coquilles brisées et du mica. Les grains, très arrondis, avaient un diamètre moyen de $0^{mm},3$. Dans ces conditions, il se produisait un talus dont le contour exact était dessiné au moyen d'une chambre claire installée devant l'appareil. On continuait à verser du sable, on dessinait le nouveau contour du talus augmenté, et ainsi de suite, de façon à avoir, sur une même feuille de papier, un nombre suffisant de contours dont on mesurait l'inclinaison au rapporteur. Un fil à plomb, suspendu en avant de la cuve et que l'on dessinait, permettait d'obtenir la direction précise de la verticale sur le dessin même.

Digitized by Google

Les résultats des expériences sont inscrits dans le Tableau suivant :

QUARTZ de 0,9mm de diamètre.				SABLE de Trestrau.				QUARTZ porphyrisé.			
N° d'ordre.	Densité de la liqueur.	Angle.	Nombre d'expériences.	N° d'ordre.	Densité de la liqueur.	Angle.	Nombre d'expériences.	N° d'ordre.	Densité de la liqueur.	Angle.	Nombre d'expériences.
		° ′				° ′				° ′	
1	2,601	37.53	8	»	»	»	»	»	»	»	»
2	2,503	39. 3	6	3	2,487	33. 8	8	4	2,467	31.15	7
5	2,456	38.23	10	6	2,379	34.48	5	7	2,323	35.57	10
8	2,239	37.44	12	9	2,249	34.43	12	10	2,035	37.57	10
11	1,971	37.45	12	12	1,906	34.20	10	13	1,841	37.11	10
14	1,764	38.29	11	15	1,678	34.32	16	16	1,590	38. 6	14
17	1,554	37. 4	14	18	1,448	34.58	14	19	1,353	37.21	10
20	1,235	38.32	12	21	1,170	34.43	12	22	1,088	38. 9	10
23	1,000	39. 6	10	24	1,000	36.12	9	25	1,000	38.52	12
26	Air.	39. 3	4	27	Air.	40.25	8	28	Air.	40.12	9

Les expériences 26, 27 et 28, faites dans l'air, sont les plus difficiles à réaliser. En effet, pour que la mesure fût rigoureuse, il aurait fallu que les grains fussent déposés un à un au sommet du cône et descendissent par leur seul poids. Or il n'en est pas ainsi pratiquement, puisque, quelque précaution que l'on prenne (et dans cette intention la durée des expériences a souvent dépassé une journée), on est obligé de laisser tomber par petites quantités les grains minéraux d'une certaine hauteur, ce qui leur communique une impulsion tendant à arrondir la crête du talus et à diminuer son inclinaison. Il en résulte que les valeurs d'angles trouvées sont inférieures à la réalité, et l'on pourrait même dire, par suite de cette difficulté expérimentale, que les chiffres inscrits dans le Tableau se rapprochent d'autant plus de la vérité qu'ils se rapportent à des talus formés au sein de liquides plus denses, parce que ceux-ci amortissent la chute des grains minéraux.

Digitized by Google

Les conclusions de ces expériences s'énonceront de la manière suivante :

I. Pour des grains absolument identiques comme forme et dimensions, mais de densités variables, l'angle des talus au sein d'un même liquide augmente très légèrement lorsque la densité de ces grains augmente.

II. Pour des grains identiques se disposant librement en talus au sein de milieux de densité croissante, l'angle de ces talus diminue très légèrement à mesure que la densité du milieu augmente.

Ces deux lois rentrent évidemment l'une dans l'autre, car elles pourraient s'énoncer en disant qu'un talus possédera une inclinaison d'autant plus faible que la différence de densité sera plus petite entre le milieu ambiant et les matériaux meubles. Il me semble permis de les formuler malgré les irrégularités des nombres inscrits au Tableau, que j'attribue à des difficultés expérimentales. Elles précisent l'opinion d'Élie de Beaumont que, pour les mêmes matériaux, l'angle d'un talus ne varie point, quel que soit le milieu au sein duquel il se forme.

III. Dans des milieux de même densité, avec des matériaux de même nature, mais de dimensions variables, la valeur angulaire de l'inclinaison d'un talus ne sera pas influencée par la dimension des grains ; en tous cas, l'influence sera très faible, et telle que les gros grains donneront les talus les plus aplatis.

Cette loi est en désaccord avec la conclusion n° 5 de M. Leblanc ; mais la différence est minime et est certainement comprise dans la limite des erreurs expérimentales.

IV. Au sein de milieux de même densité, les talus auront un angle d'inclinaison d'autant plus petit que, toutes choses égales d'ailleurs, les grains qui les constituent pourront plus facilement glisser les uns sur les autres, en d'autres termes, qu'ils seront moins rugueux ou encore plus arrondis.

Digitized by Google

Cette loi est des plus importantes; elle est conforme à la conclusion n° 3 de M. Leblanc et explique les irrégularités indiquées par Bischof pour ses expériences faites sur un plan fortement incliné.

V. Quel que soit le milieu au sein duquel se fait un talus, l'angle d'inclinaison n'est jamais supérieur à 41°.

Cette limite extrême n'est exacte que dans la supposition d'une immobilité complète du milieu. Parmi la liste d'inclinaisons donnée par Élie de Beaumont (1), la plus forte est celle du talus formé par des haldes de la mine de fer spathique dans les schistes talqueux de Schwatz (Tyrol), qui atteint 40°. On remarquera, en outre, que la partie supérieure du talus est toujours convexe; cette courbure est d'autant plus faible, que l'expérience a été exécutée avec plus de précaution et que les grains ont été déposés plus doucement; elle n'existerait pas avec des grains déposés un à un, au même point et sans impulsion, pourvu cependant qu'il n'y ait eu aucun éboulement.

Pour vérifier la loi IV, dont M. Leblanc avait déjà montré l'importance (lois 3 et 4), et qui est bien connue des ingénieurs, j'ai essayé de faire un talus à la manière ordinaire après avoir recouvert le fond de la cuve d'une mince couche d'eau. En employant du sable de Trestrau (expérience 29), cette eau montait par capillarité entre les grains de sable, de sorte que le talus, après avoir pris des formes très irrégulières selon la proportion de l'imbibition et toujours plus abruptes qu'au sein des divers milieux précédemment étudiés, puisque l'angle variait de 55° à la verticalité, finissait par aplatir sous son poids la portion immergée du cône et il se produisait un effondrement. Dans une autre expérience (expérience 30),

(1) M. Carl Vogt, *Lehrbuch der Geologie und Petrefactkunde*, t. II, p. 110.

Digitized by Google

j'ai voulu mettre en talus dans l'air de la magnésie calcinée ayant déjà absorbé par hygrométrie une certaine portion de l'humidité de l'atmosphère. Dans ce cas encore, le cône a offert une inclinaison variable et trop irrégulière pour qu'il ait été possible de la mesurer.

J'ai cherché à me rendre compte approximativement de l'influence que pouvait avoir l'agitation du liquide au sein duquel se fait un talus sur l'inclinaison de ce talus. Après avoir, dans un liquide de densité connue, avec des matériaux connus, formé un cône par la méthode ordinaire et avoir constaté que dans des conditions de repos absolu le cône conserve indéfiniment son profil, — j'ai conservé certains de ces cônes pendant soixante-douze heures sans y noter le moindre changement, — je me bornais à produire très légèrement une série de petits chocs avec le bout d'un crayon sur la lame de verre supportant la cuve. L'agitation communiquée était si faible que non seulement elle ne causait à la cuve aucun déplacement qui eût été aisé à remarquer grâce à la chambre claire demeurée immobile, mais on n'apercevait pas la moindre ride à la surface du liquide. J'ai traité ainsi neuf cônes dans des liquides de densité variant entre 2,196 et 1,000, densité de l'eau pure. Le talus s'affaissait immédiatement. Bien que n'ayant aucun chiffre à fournir, puisqu'il m'était impossible d'attribuer une valeur précise aux chocs, ces expériences étaient si nettes qu'elles n'ont laissé subsister aucun doute dans mon esprit. Pour rapporter tous les affaissements à une commune mesure, je laissais tomber les matières meubles exactement au centre d'un disque circulaire en verre supporté par un petit trépied de verre bien horizontal appuyé sur le fond de la cuve. Au bout d'un certain temps, le sable que l'on continuait à verser débordait et tombait le long du pourtour du disque. La base de ces cônes était donc toujours identique.

Digitized by Google

VI. Toute agitation, même très légère, au sein du milieu contenant un talus, tend à affaisser le cône et à le transformer en un tronc de cône à base supérieure horizontale.

VII. Par le mouvement, les cônes s'aplatissent d'autant plus facilement que la différence de densité est plus faible entre le milieu et les grains.

En effet, pour les liqueurs concentrées, la plus faible agitation donnait lieu à une surface absolument plane terminée par une arête circulaire très nette, à partir de laquelle la surface conique se raccordait avec le périmètre du disque en augmentant légèrement l'inclinaison du cône primitif.

VIII. Au sein d'un même liquide, avec des matériaux différents, les cônes s'aplatissent par le mouvement, d'autant plus facilement que les grains qui les composent ont entre eux une cohésion moindre.

Ces expériences, faites avec des grains de quartz de $0^{mm},9$ de diamètre, de quartz porphyrisé, de sable de Trestrau et avec de la magnésie calcinée délayée dans l'eau, montrent que les cônes s'aplatiront d'autant plus aisément que les grains auront, pour le même volume, une surface plus grande, de sorte que, par exemple, les vases de l'Océan seront plus mobiles que le sable. Pour des grains de même nature mais ne différant entre eux que par la dimension, l'affaissement sera d'autant plus considérable, pour un même mouvement, que ces grains seront plus fins et, en dernier lieu, pour des grains de même nature et de forme différente, que ces grains pourront moins se tasser; en d'autres termes, des grains irréguliers obéiront mieux à l'agitation que des grains sphériques (expériences 31-41). Mais ces expériences indiquent surtout l'extrême influence exercée par l'agitation du milieu ambiant sur la forme du profil pris par le talus.

Digitized by Google

Applications.

Les lois énoncées s'appliquent immédiatement aux phénomènes géologiques ; elles expliquent la forme des talus de matières meubles dans l'air et dans l'eau, et permettent même de prévoir certains phénomènes qui doivent s'accomplir actuellement dans les abîmes les plus profonds de l'Océan.

Un talus normal, c'est-à-dire constitué par l'addition successive de grains meubles tombant d'une façon continue, sans impulsion, en un même point et susceptible de s'étendre indéfiniment en largeur sur un sol bien horizontal, possède son profil en ligne droite, et j'ai d'autant mieux vérifié le fait dans mes expériences, que celles-ci se trouvaient exécutées dans des conditions se rapprochant davantage de cet idéal, ou, en d'autres termes, que l'expérience avait lieu au sein d'un liquide plus dense amortissant mieux la chute des grains descendant du tube. La forme convexe provient de la suppression de matériaux qui, pour des causes secondaires, chocs de grains survenant postérieurement, agitation, etc., sont descendus au-dessous de la position qu'ils auraient dû occuper. Nous faisons, bien entendu, abstraction des ressauts qui ne sont que des superpositions de talus d'inclinaisons différentes. Donc une forme convexe ne peut se trouver qu'au sommet d'un talus et elle correspond toujours à une portion concave située inférieurement et résultant de l'adjonction de ces mêmes matériaux qui normalement auraient dû s'immobiliser plus haut. Or le sommet du cône est, plus que toute autre portion du talus, soumis aux influences perturbatrices, puisque les matériaux n'y sont pas maintenus, comme dans le bas, par le poids des matériaux supérieurs ; que la surface libre y est plus considérable, à volume égal, que dans les autres tranches du cône ; que

Digitized by Google

les matériaux ont plus de tendance à descendre le long d'une pente convexe que le long d'une pente concave; il en résulte que, dans la nature, les portions convexes seront l'exception et seront encore plus rares dans l'eau que dans l'air, de sorte que les talus tendront toujours à devenir concaves et même à s'araser si l'apport de nouveaux matériaux vient à prendre fin.

Dans les talus se formant dans l'air et constitués, comme cela arrive toujours, par des matériaux projetés avec une certaine force, talus artificiels de remblais jetés à la pelle ou versés à la brouette, talus naturels résultant de l'éboulement de roches désagrégées par les agents naturels et pour lesquels la pente n'est jamais droite mais concave, la diminution d'inclinaison dépend de la force avec laquelle les matériaux sont projetés. Lorsque cette force est variable, il se manifeste des ressauts dans le profil.

L'explication résulte de ce que, dans la projection d'un mélange de matériaux gros et petits au sommet d'un talus, les gros descendent la pente avec une vitesse s'accélérant proportionnellement à la hauteur de chute, de sorte que, non seulement ils ne s'arrêtent qu'au bas du talus, mais en outre ils entraînent avec eux une certaine quantité de matériaux fins qui, autrement, seraient restés immobiles dans le haut du talus. Bien que la variation soit très faible, nous avons constaté expérimentalement (loi III) que les gros grains formaient des talus à pente plus douce que les petits grains. Tout est donc d'accord pour donner naissance au profil concave, d'autant plus accentué que les matériaux composants seront plus irréguliers. Il est trop difficile de réaliser en petit le simple dépôt des grains sans force de projection pour qu'on ne se trouve pas autorisé à affirmer que le cas ne se présente jamais dans la nature et que les matériaux arrivent toujours en possédant une certaine impulsion.

Digitized by Google

Remarquons en outre que, par suite de la différence de densité entre les mêmes matériaux et le milieu ambiant, plus grande dans l'air que dans l'eau, les talus doivent être bien plus réguliers dans l'eau que dans l'air, tandis que le même motif fait que les talus subaériens sont beaucoup plus lents que les talus subaqueux à diminuer leur inclinaison.

La question des talus au sein de l'eau est importante en ce qu'elle nous permet de nous rendre compte de certains phénomènes intéressant l'économie générale des dépôts sédimentaires dans les mers actuelles et anciennes.

Sans vouloir reprendre ici la discussion de la théorie des soulèvements, les expériences précédentes, qui sont en quelque sorte l'inverse de celles de Rozet, de Wegmann et de Bischof, établissent que, puisqu'un talus est susceptible d'atteindre un angle de pente de 40° à 41° au sein de l'eau, des sédiments peuvent se déposer et s'arrêter à l'endroit où ils sont tombés sur des surfaces ayant une inclinaison inférieure à cette limite. Au delà seulement commencerait la nécessité d'admettre un soulèvement postérieur à la sédimentation. Cette conclusion est conforme à celle énoncée par M. de Wegmann. En prenant en considération la faible influence exercée par la densité du liquide sur l'angle d'inclinaison, la remarque est applicable à toutes les époques géologiques, quelle qu'ait pu être alors la densité de la mer ancienne.

Si dans l'air les talus sont disposés de telle sorte que les matériaux les plus pesants soient situés à la partie inférieure, sauf dans des circonstances exceptionnelles, pour un talus au sein de l'eau les éléments les plus proches de la base du cône sont, au contraire, les plus légers. Les sondages ont toujours montré que les vases se trouvent dans les portions des océans les plus profondes et les plus éloignées des côtes.

On sait qu'à partir des rivages et en s'avançant vers la

Digitized by Google

haute mer, on trouve d'abord des dépôts dits littoraux, ayant une largeur moyenne de 250^{km} environ et divisés en deux zones distinctes. La première est celle des galets, des graviers et du sable; elle est assez étroite et sa profondeur est de 200^{m} environ; les éléments y sont rangés par ordre de grosseur et de densité décroissantes, les sédiments fins n'étant voisins de terre que dans les baies abritées. La seconde zone, entre 200^{m} et 1300^{m}, est celle des vases vertes, riches en glauconie, puis, au delà de 1300^{m}, des vases bleues, très pauvres en glauconie et riches en matière argileuse amorphe. Après les dépôts littoraux s'étend en couche extrêmement mince l'argile des grands fonds, très fine, de couleur rouge à cause du fer, ou chocolat à cause du manganèse, avec des grains d'augite, de feldspath et divers autres minéraux d'origine volcanique, des fragments de palagonite et de ponce, des nodules de peroxyde de manganèse avec foraminifères et, en quelques régions, une grande proportion de radiolaires siliceux.

Si l'Océan était un vaste bassin d'eau tranquille, comme tous les matériaux destinés à en exhausser le fond proviennent de la terre et quittent ensemble la côte, dès leur arrivée dans l'eau salée, ils tomberaient en même temps, soit à cause de l'arrêt des courants fluviaux qui les ont entraînés jusque-là, soit pour les vases, à cause de l'attraction qui s'exerce entre un corps solide dissous et un corps solide immergé (1). A partir de la ligne de niveau de la mer, ils formeraient un talus ayant une inclinaison inférieure à 40°, et tous y seraient mélangés, les plus fins avec les plus gros. Plus la mer sera petite et par conséquent se trouvera dans des conditions se rapprochant de cet idéal théorique, et plus les talus y seront abrupts et

(1) J. Thoulet, *Attraction s'exerçant entre les corps en dissolution et les corps solides immergés* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 1072, et t. C, p. 1002).

Digitized by Google

non homogènes. Tels doivent être certains talus de la mer Noire, de la mer Caspienne, de la mer d'Azof et des grands lacs de l'Amérique du Nord. On le vérifie plus aisément sur les lacs d'eau douce, en Suisse par exemple, surtout lorsque ces lacs servent de bassin d'épuration aux eaux d'un fleuve, comme ceux de Genève pour le Rhône, de Brienz et de Thun pour l'Aar, des Quatre-Cantons pour la Reuss, de Constance pour le Rhin. Bravais et Martins ont trouvé que le delta de l'Aar, à son entrée dans le lac de Brienz, possédait une inclinaison de 30° près de terre, et de 20° seulement à 300^{m} de distance; la pente du delta du Dundelsbach, dans le lac de Lungern, atteint 35°; l'ancien delta de l'Arve, qui forme aujourd'hui le sol du quartier des Tranchées, à Genève, offre, d'après M. Colladon, une inclinaison de 32° à 35°. J'ai observé une disposition semblable à la partie la plus reculée de tous les fjords que j'ai visités sur la côte de Terre-Neuve (1), lorsqu'une rivière coulant au fond de la vallée qui prolonge le fjord du côté de la terre vient déboucher dans la mer. Ce cas se présente, d'ailleurs, presque toujours. Dès leur arrivée au contact de l'eau salée, les sédiments se déposent pêle-mêle en nappe à peu près horizontale, les gros avec les fins, et tout d'un coup ils s'enfoncent brusquement dans les profondeurs. A l'extrémité du Bras du Sud de Bonne-Baie (côte ouest), il en est ainsi; sur une distance de 400^{m} à 500^{m} depuis la terre, la hauteur de l'eau est à peine de 1^{m}, puis arrive un talus tellement abrupt que la frégate *la Clorinde,* qui s'y est échouée en 1885, était envasée par l'arrière, tandis qu'à l'avant elle avait plus de 50^{m} d'eau sous sa quille. Si l'Océan était immobile, il se produirait le long des côtes un empiète-

(1) J. THOULET, *Observations faites à Terre-Neuve, à bord de la frégate* la Clorinde *pendant la campagne de* 1886 (*Revue maritime et coloniale,* t. XCIII, p. 404).

Digitized by Google

ment extrêmement rapide de la terre sur la mer, et aucun port, surtout ceux qui sont situés dans le voisinage d'un fleuve, ne saurait résister à l'envahissement des détritus solides.

En réalité, cette immobilité n'existe jamais et l'eau est sans cesse agitée par une foule de causes : courants de surface, courants intérieurs, marées et vagues. Les régions les plus profondes sont loin d'être dans le repos absolu. Le nombre des volcans sous-marins est considérable, chaque éruption produit un ébranlement qui se propage à une grande distance, et il en est de même pour les volcans terrestres, tous situés près de la mer. Les ondulations des tremblements de terre traversent les océans avec une vitesse que M. de Hochstetter (1) a évaluée entre un minimum de $146^m,50$ par seconde et un maximum de 216^m pour la vague de translation de la secousse qui, en 1868, franchit à travers le Pacifique l'intervalle compris entre Arica, au Pérou, et la côte d'Australie. Laplace a démontré que le maximum correspond justement à la partie de l'Océan la plus profonde, car la vitesse d'une onde d'ébranlement transmise par l'eau est proportionnelle à la racine carrée de la profondeur de la nappe ébranlée. Or ces phénomènes sont d'une extrême fréquence, puisque M. Fuchs (2) en a catalogué 1184 de 1865 à 1873, et a constaté que durant cet intervalle pas un seul jour ne s'était passé sans secousse. Aussi peut-on dire, sans exagération, que la terre et par conséquent la mer sont dans un état perpétuel d'ébranlement.

Les portions voisines de la surface sont évidemment plus agitées que les portions profondes parce que, indépendamment des causes de mouvement communes, telles

(1) *K. K. Akad. der Wissenschaften;* Vienne, août 1868, *in* DE LAPPARENT, *Géologie*, p. 501.

(2) K. FUCHS, *Les volcans et les tremblements de terre*, p. 125, *in* de Lapparent, *op. cit.*, p. 515.

Digitized by Google

que les éruptions volcaniques et les tremblements de terre, les vagues font sentir leur influence immédiate à des profondeurs estimées, en général, à 200^{m}. Cette dernière donnée varie beaucoup selon les auteurs et il serait bien à souhaiter que des expériences rigoureuses permissent de la déterminer d'une façon plus exacte.

Il résulte de ce qui vient d'être dit que, si les matériaux détritiques petits et grands partent ensemble de la côte, dès leur arrivée dans la mer, par le fait seul de l'agitation des eaux et sans qu'il y ait lieu de prendre en considération le sens suivant lequel elle se manifeste, de la côte vers la haute mer ou inversement, le talus toujours appuyé du côté de la terre contre lequel il butte ne peut que gagner vers la haute mer. Plus les matières en suspension sont fines et plus elles sont mobiles et obéissent à des mouvements plus faibles (1). Il se fera donc un classement plaçant les gros grains dans le voisinage de la terre et les grains fins plus loin. Non seulement les détritus se distribueront ainsi pendant leur chute, avant d'être parvenus au fond, mais ils le feront même après qu'ils seront tombés et reposeront sur le sol sous-marin. Tout concourt par conséquent à établir les divisions successives, galets, gravier, sable, vase verte, vase bleue, vase rouge. La séparation de ces dernières tient à d'autres motifs que nous étudierons bientôt. Les pentes seront très faibles, ainsi que l'avait noté Élie de Beaumont en divers points du globe et principalement dans le golfe du Mexique, et d'autant plus faibles que la mer sera moins profonde. Les exemples ne manquent pas sans sortir d'Europe. La mer du Nord s'incline très lentement depuis les côtes de Belgique, de Hollande et d'Allemagne, où débouchent l'Escaut, le Rhin, le Weser et l'Elbe, jusque par delà les

(1) J. THOULET, *Expériences relatives à la vitesse des courants d'eau ou d'air susceptibles de maintenir en suspension des grains minéraux* (*Annales des Mines*, mai-juin 1883).

Digitized by Google

Shetland où la profondeur est de 200^{m}; les plus grandes profondeurs de la Baltique atteignent à peine 200^{m}; l'Adriatique dont plus des deux tiers de la surface vers le Nord sont l'estuaire ou le delta des fleuves descendant des Alpes; la mer Caspienne, dont les plus grandes profondeurs (900^{m}) se trouvent dans l'angle S.-W. où ne se déverse aucun fleuve abondant en sédiments, tandis que le Nord, en pente douce, est l'estuaire des fleuves Térek, Volga, Oural et Emba, et le déversoir des sables chassés par le vent des immenses déserts qui s'étendent jusque par delà la mer d'Aral. Dans tous ces exemples, comme ces mers sont de médiocre étendue et abritées, nous retrouvons l'application des remarques faites à propos des lacs et fjords; en effet, après avoir descendu pendant un long espace avec une grande lenteur, le sol sous-marin offre tout d'un coup une pente rapide indiquée par le rapprochement subit des courbes de niveau (1).

En définitive, par le fait seul du mouvement qui existe au sein des océans, il se produit une marche régulière des sédiments du rivage vers les parties les plus profondes.

Il est encore un autre motif qui tend à ce que l'angle des talus s'adoucisse sans cesse. Chaque fois que, par suite d'un mouvement exceptionnellement violent à la surface causé par une tempête, une marée plus forte que les autres, une secousse de tremblement de terre, des sédiments lourds tels que des sables sont entraînés plus loin et tombent sur une place déjà occupée par des sédiments fins, ils pénètrent en vertu de leur poids dans l'intérieur de la couche déjà formée, et ne s'arrêtent qu'après s'être enfoncés jusqu'au point où la résistance du milieu résultant du tassement est assez considérable pour produire un

(1) *Voir* les Cartes de l'Atlas de Delesse : *Lithologie du fond des mers.*

Digitized by Google

obstacle impossible à vaincre. Mais alors, sous le poids de ces nouvelles couches, les couches inférieures fuient latéralement et l'inclinaison qu'elles possédaient est encore amoindrie. Après avoir déposé dans l'eau, avec beaucoup de précaution, une couche sensiblement horizontale de magnésie calcinée sur un disque circulaire en verre supporté par un trépied dans la cuve précédemment décrite et avoir laissé le dépôt se tasser pendant vingt-quatre heures, j'ai fait tomber des grains de sable très lentement au-dessus du centre du disque. Ce sable a percé une partie de la couche déjà déposée et, à mesure que sa quantité est devenue plus considérable, il a fait fuir latéralement la magnésie qui, débordant le disque, est tombée au fond de la cuve.

Nous n'avons pas l'intention de résumer ici les recherches, d'ailleurs encore incomplètes, faites pour étudier les phénomènes chimiques de décomposition qui s'accomplissent sur les minéraux au contact des eaux salées. Ces phénomènes expliquent la transformation successive des grains minéraux de composition franche, à l'état de galets, de gravier et de sable en vases vertes, bleues et rouges. Les vases vertes possèdent leur couleur à cause de la glauconie, corps de composition complexe et variable, formé de silice, d'alumine, de sesquioxyde et de protoxyde de fer, de potasse, et qui est le premier terme de la décomposition des silicates et principalement des silicates basiques. Les matières organiques animales et végétales contenues dans la mer, en se décomposant, réduisent en sulfures les sulfates (sulfates de chaux et de magnésie) dissous dans l'eau ; ces sulfures réagissent sur les éléments minéraux ferrugineux des vases vertes et donnent naissance à des sulfures de fer ; à leur tour, ces sulfures sont transformés en protoxydes bleus, puis en sesquioxydes rouges, par l'oxygène en dissolution dans l'eau. Ces phénomènes s'accomplissent sur tous les miné-

Digitized by Google

raux qui arrivent d'une façon incessante à l'Océan, qu'ils aient ou n'aient pas encore subi de décomposition préalable par les agents subaériens ; ils sont évidemment fonction de la durée de l'immersion et leur dernier terme est une transformation en argile. La couche mince de vase rouge signalée par le *Challenger* dans les grands fonds est le résidu absolument insoluble et inattaquable de toutes les matières qui, d'une façon ou d'une autre, sont entrées dans la mer; elle est dans un état d'équilibre parfait relativement aux conditions de constitution chimique, de température et de pression qui règnent dans les abîmes sous-marins. La matière minérale est alors réduite en grains de la plus extrême finesse, essentiellement mobiles et obéissant à la moindre impulsion de la part du liquide qui les baigne. Ainsi donc, à mesure que l'on s'enfonce davantage dans les profondeurs, si, d'une part, la somme du mouvement est moindre sans cependant pour cela être jamais nulle, comme nous l'avons établi précédemment, d'autre part, les matières solides réduites en particules plus ténues sont plus mobiles. On peut donc affirmer que les phénomènes chimiques concordent avec les phénomènes mécaniques pour égaliser les inégalités du sol et diminuer de plus en plus l'inclinaison des talus à mesure que l'on s'avance du rivage vers la haute mer.

Il nous reste à mentionner un dernier phénomène d'ordre physique, celui de la dissolution qui, d'accord avec les phénomènes mécaniques et chimiques, tend à aplanir les talus sous-marins. En effet, tous les minéraux sont solubles, ainsi qu'il a été prouvé par M. Daubrée (1), et la solubilité dont l'action est en raison directe de la durée de l'immersion est encore exagérée par la pression. Aucun minéral n'y résiste, sauf probablement les vases

(1) DAUBRÉE, *Études synthétiques de Géologie expérimentale*, p. 268.

Digitized by Google

rouges, dans les conditions spécifiées plus haut. Dans leur étude des échantillons de sondages rapportés par le *Challenger,* MM. Murray et Renard (1) s'expriment dans les termes suivants : « Les éléments distinctifs qui apparaissent dans les sédiments des rivières ou dans ceux qui avoisinent le rivage de la mer manquent, à proprement parler, dans les grandes profondeurs éloignées des côtes. Et cette absence est si complète que, pour un nombre considérable d'échantillons, ceux provenant, par exemple, des parties centrales du Pacifique, nous avons été incapables de distinguer la moindre particule minérale sur laquelle l'action mécanique de l'eau aurait marqué son empreinte. Le quartz est tellement rare qu'on peut dire qu'il manque absolument. »

En résumé, la considération des phénomènes mécaniques, chimiques et physiques qui s'accomplissent au sein de l'Océan, nous autorise à conclure que, en thèse générale et abstraction faite de toute circonstance locale et exceptionnelle pouvant donner lieu à d'apparentes contradictions, les éléments minéraux que les continents fournissent continuellement à la mer, dès le moment de leur immersion, se classent en zones régulières et distinctes. Un fragment minéral, quelle que soit sa dimension, diminuera sans cesse de volume et, sans jamais discontinuer sa marche en avant, il finira par atteindre à l'état de vase rouge les parties de la mer les plus éloignées de la terre. Cette conclusion rend compte d'un grand nombre de faits géologiques.

Nous nous bornons à rappeler certains phénomènes déjà énoncés et expliqués : concavité du profil des talus subaériens et sous-marins, pente maximum ne dépassant jamais 41° et très généralement faible, comprise entre

(1) John Murray et A. Renard, *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh,* session 1883-1884, p. 525.

Digitized by Google

5° et 12° (1), plus faible dans l'eau que dans l'air; impossibilité de considérer comme forcément soulevées postérieurement à leur dépôt des couches sédimentaires ayant une inclinaison inférieure à 41°; permanence relative des lignes de côtes actuelles qui, dans d'autres conditions, s'avanceraient très rapidement vers la haute mer, les deltas, tels que nous les voyons, ne représentant que l'excès de la rapidité avec laquelle arrivent les apports solides d'un fleuve sur la rapidité avec laquelle ils s'éloignent de la terre.

Élie de Beaumont (2), s'appuyant sur la longue durée des vestiges laissés à la surface de la terre par divers événements dont l'histoire fournit la date précise, en concluait à la faiblesse d'action des agents aériens d'érosion. Geikie (3), discutant cette théorie, a montré que cette permanence n'était qu'apparente et n'excluait en rien la mobilité continue des particules élémentaires sous l'action, continue elle aussi, des agents d'érosion. Ce double phénomène devient plus net quand il s'accomplit dans l'eau, milieu relativement dense, que lorsqu'il s'effectue dans un milieu mobile comme l'air; mais il est identique dans les deux cas. A propos des dépôts voisins de la terre, Geikie avait observé que, « quoique les matériaux les plus gros semblent rester stationnaires à la limite supérieure de la plage, si on les examine attentivement de temps à autre, on reconnaît qu'ils sont enlevés d'une façon continue par les hautes marées et par les tempêtes, de telle sorte que, si le banc ou la barre de sable ou de gravier conserve sa place, les matériaux qui le composent ne cessent de s'écouler et d'être renouvelés. « Je me borne à

(1) Élie de Beaumont, *Talus des cônes de déjection des torrents dans l'air.*

(2) Élie de Beaumont, *Leçons de Géologie pratique*, t. II, p. 140.

(3) Geikie, *Text-book of Geology*, p. 327, et *Trans. geol. Soc. Glasgow*, t. III, p. 170.

Digitized by Google

appliquer au bassin océanique tout entier l'observation de Geikie. L'eau est le grand agent égalisateur de la surface du globe, aussi bien dans les portions émergées où la pluie entraîne les particules dans un perpétuel mouvement de descente, comme l'avait, il y a longtemps déjà, reconnu Hutton (1), que dans les portions submergées où son agitation ne cesse de niveler, de répartir uniformément les matériaux qui lui sont fournis le long des rivages. Les mêmes motifs feront comprendre qu'il ne se produira de bancs isolés de matières meubles tels que les bancs de Terre-Neuve, par exemple, qu'aux points de rencontre de deux ou plusieurs courants amenant les sédiments et causant par leur remous un tourbillonnement sur place de ces sédiments sans les entraîner. C'est en effet ce que prouve l'observation (2).

Supposons que, pour une cause quelconque, soulèvement, affaissement, diminution du volume d'eau, un océan change ses lignes de côtes. Le phénomène se faisant sentir progressivement, il en résultera que les dépôts se rapprocheront ou s'éloigneront de plus en plus de la surface libre du liquide et en même temps du rivage. En d'autres termes, après l'émersion, à moins que la dénivellation ne soit brusque, circonstance exceptionnelle, les divers genres de dépôts se superposeront dans un ordre régulier, de telle sorte que les roches arénacées, grès et poudingues, succéderont aux schistes, aux marnes et autres roches argileuses, ou inversement. Le caractère d'un dépôt est déterminé à la fois par sa distance au bord d'un continent et par sa profondeur au-dessous de l'eau. Indépendamment de la nature géologique particulière de la côte et des autres causes qui introduisent des variations

(1) HUTTON, *Theory of the Earth*, Part II, Chap. V et VI.

(2) J. THOULET, *Observations faites à Terre-Neuve à bord de la frégate* la Clorinde, *pendant la campagne de* 1886 (*Revue maritime et coloniale*, t. XCIII, p. 398 et 430).

Digitized by Google

locales dans la nature des sédiments, les fonds vaseux se trouveront en général à de grandes profondeurs et loin des côtes, les fonds arénacés à de faibles profondeurs et à des distances variables de la terre, tandis que les dépôts d'un caractère mixte, composés d'éléments arénacés et argileux, prendront naissance à de grandes profondeurs voisines du rivage. Appliquant ces remarques à la stratigraphie et abstraction faite des dépôts organiques soumis à des lois particulières, toute superposition de terrains passant de roches argileuses à des roches arénacées prouve une émersion, tandis que tout passage inverse de roches arénacées à des roches argileuses est une preuve d'immersion. J'emploie les mots *émersion* et *immersion* dans le sens de rapprochement ou d'éloignement de la surface libre du liquide, soit qu'il y ait eu un soulèvement du fond, soit que le niveau de l'eau ait baissé.

La marche progressive des sédiments, qui tend à répartir également leur masse sur toute la surface du sol océanique, empêche que l'augmentation d'un dépôt ne s'accomplisse uniquement et indéfiniment en une zone limitée au voisinage exclusif des côtes. Aussi ne saurait-on regarder comme exacte l'opinion, d'ailleurs dubitative, d'Elie de Beaumont (1), et partagée par d'autres géologues stratigraphes, qui attribue l'augmentation progressive de la profondeur du bassin de Paris, par exemple, à l'enfoncement irrégulier de son fond, « déterminé peut-être par le poids graduellement croissant des sédiments qui s'y superposaient ».

La mer est un vaste champ de recherches ; non seulement la solution des problèmes qui se posent à quiconque l'examine a son application pratique immédiate dans ce qui concerne la navigation, mais, puisque les couches sé-

(1) Dufrénoy et Élie de Beaumont, *Explication de la Carte géologique de la France*, t. II, p. 611.

Digitized by Google

dimentaires entrent pour la majeure partie dans la constitution des terrains déposés aux diverses époques géologiques, c'est par l'étude encore si peu avancée de la mer actuelle qu'on parviendra à transformer la Géologie en science exacte. On peut l'affirmer sans hésitation, on trouvera dans les phénomènes qui se passent aujourd'hui au sein de l'Océan convenablement répétés, expérimentés, mesurés dans le laboratoire et commentés, la seule explication rationnelle des phénomènes qui se sont accomplis pendant les périodes si reculées de l'histoire géologique et ont marqué profondément de leur empreinte les terrains qui apparaissent maintenant à nos yeux.

SUR LE TOURNIQUET ÉLECTRIQUE ET LA DÉPERDITION DE L'ÉLECTRICITÉ PAR CONVECTION;

PAR M. E. BICHAT,
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

Le tourniquet électrique n'a guère été utilisé jusqu'à présent que pour mettre en évidence le mode particulier de déperdition de l'électricité par les pointes et la réaction qui en est la conséquence. Cependant, dans ces derniers temps, M. Kaempfer (1) a essayé de l'employer à la mesure des grandeurs électriques. Il est aisé de voir que, sous sa forme habituelle, cet instrument ne peut donner des indications précises. Il est bien évident tout d'abord qu'il n'est point comparable à lui-même; car la forme des pointes s'altère avec le temps sous l'action des aigrettes qui s'en échappent. D'un autre côté, il est à peu près im-

(1) *Wied. Annalen*, t. XX, p. 601, et *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 265.

Digitized by Google

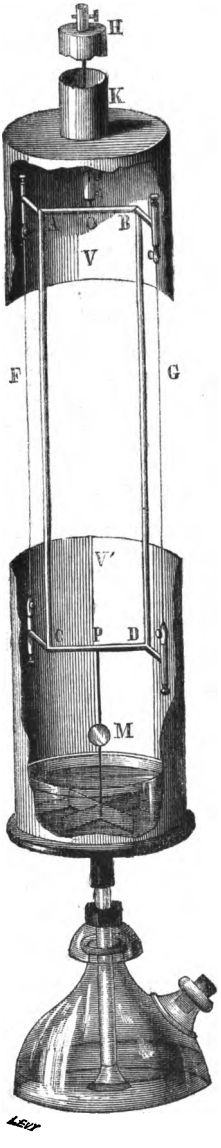
possible de fabriquer des pointes identiques à un modèle donné et, par suite, d'obtenir deux instruments comparables entre eux.

Les propriétés du tourniquet tiennent à ce que, sur un corps conducteur électrisé, la densité électrique en un point augmente rapidement à mesure que la courbure, en ce point, devient elle-même de plus en plus grande. Pour obtenir un conducteur remplissant ces conditions, il n'est pas nécessaire de prendre une pointe : on le réalise tout aussi bien avec un fil de faible diamètre, c'est-à-dire avec un conducteur pour lequel, en chaque point, un des rayons de courbure est indéfiniment grand, l'autre étant extrêmement petit. Un pareil fil, isolé, mis en relation avec une machine électrique, laisse échapper en effet sur tout son pourtour des aigrettes analogues à celles que l'on voit se produire aux extrémités des pointes. Si l'on veut observer le mouvement de réaction qui en résulte, il suffira de rendre mobile ce fil et de faire en sorte que les aigrettes ne puissent se produire que sur une partie seulement de son pourtour. On réalise aisément cette dernière condition en disposant le fil fin parallèlement à l'axe d'un cylindre conducteur, de diamètre assez grand, le fil et le cylindre étant reliés l'un à l'autre par leurs extrémités et se trouvant ainsi constamment au même potentiel.

Partant de là, j'ai pu établir un tourniquet électrique que l'on peut toujours reproduire dans des conditions géométriques parfaitement déterminées. Il se compose (*fig.* 1) d'un cadre rectangulaire ABCD, de 35^{cm} de longueur et de 8^{cm} de largeur, formé par des tubes creux de $0^{cm},25$ de diamètre. Parallèlement aux grands côtés AC et BD du rectangle, on dispose deux fils métalliques très fins F et G, dont les extrémités sont saisies par deux couples de pinces supportées par des tiges de 2^{cm} de longueur, perpendiculaires au plan du rectangle. L'un des fils est de

Digitized by Google

Fig. 1.



Digitized by Google

l'un des côtés de ce plan ; le second est de l'autre côté.

Le système est suspendu à l'extrémité d'un fil de torsion en maillechort de 86^{cm} de longueur et de 0^{cm},02 de diamètre, soutenu à l'extrémité supérieure par une pince H fixée elle-même à un support isolant. A la partie inférieure, en P, cet équipage mobile supporte une tige PM à laquelle sont fixées deux lames de mica plongeant dans de l'acide sulfurique contenu dans un vase isolé et destinées à amortir les oscillations. Un miroir M, collé sur cette tige, permet d'observer la rotation de l'appareil par la méthode de réflexion. Enfin, l'ensemble ainsi constitué est disposé au centre d'un grand cylindre en tôle de 1^{m},40 de diamètre communiquant avec le sol; ce cylindre n'est point représenté sur la figure.

Si l'on vient à relier cet appareil au conducteur d'une machine électrique, il arrive bientôt que le potentiel est suffisant pour que des aigrettes s'échappent des fils F et G. Ces aigrettes ne se produisent que sur les portions de ces fils qui sont opposées aux tiges AC et BD. Entre F et AC, G et BD, il ne peut, en effet, se produire d'aigrettes, puisque, d'après la construction même de l'appareil, ces conducteurs sont au même potentiel. En même temps que les aigrettes se manifestent, il se produit un mouvement de réaction; l'appareil tourne autour de l'axe du fil de suspension comme cela arriverait pour un tourniquet ordinaire : la seule différence est que les pointes sont remplacées par des fils.

Cette substitution présente de grands avantages. Comme on peut toujours obtenir des fils identiques à un modèle donné, on aura, par cela même, la certitude de pouvoir construire des appareils comparables.

Pour éviter les perturbations provenant de ce que les aigrettes peuvent s'échapper, soit du fil de suspension, soit des pinces qui servent à tendre les fils F et G, on a entouré le fil de suspension d'un cylindre métallique HK,

Digitized by Google

terminé par un cylindre plus large V' qui recouvre toute la partie supérieure du tourniquet. De même, la partie inférieure du cadre est renfermée dans l'intérieur d'un cylindre métallique V' reposant sur le support isolant qui soutient le vase à acide sulfurique. Ces cylindres sont d'ailleurs reliés électriquement au tourniquet proprement dit. Une ouverture pratiquée dans le cylindre V' permet d'éclairer le miroir M.

De cette disposition il résulte que la portion véritablement active des fils, c'est-à-dire celle sur laquelle les aigrettes peuvent se produire, est certainement inférieure à la distance des bords en regard des cylindres V et V', distance qui est de 22^{cm}.

A chaque instant, on pouvait déterminer, en valeur absolue, le potentiel du tourniquet; il suffisait pour cela de le relier à l'électromètre absolu imaginé par M. Blondlot et moi, et qui a été récemment décrit (1).

Il est indispensable de pouvoir, à un instant donné, conserver au potentiel du tourniquet une valeur constante. Pour cela, on met en relation l'électromètre et le tourniquet avec un plateau isolé dont on peut approcher ou éloigner à volonté un balai composé de fils de très petit diamètre et communiquant avec le sol. Sitôt que le potentiel tend à dépasser une certaine valeur, il se produit, entre le balai et le plateau, des aigrettes qui tendent à lui maintenir une valeur constante.

Ce dispositif n'est autre que le *trop-plein* électrique imaginé par M. Mascart pour certaines expériences. Comme l'a fait remarquer M. Baille (2), ce trop-plein, une fois réglé pour un certain potentiel, ne peut assurer la constance rigoureuse de ce potentiel, parce que les conditions dans lesquelles se produisent les aigrettes sont

(1) *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 457.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXV, p. 508.

Digitized by Google

variables avec le temps. Mais en modifiant quelque peu la position du balai par rapport au plateau, en se réglant sur les indications de l'électromètre, on peut arriver facilement à obtenir la constance cherchée.

Enfin, pour que le potentiel du tourniquet varie lentement, on le met en communication avec l'une des armatures d'une batterie de douze grandes jarres, reliée elle-même à l'un des pôles d'une machine de Holtz à laquelle un petit moteur à eau imprime un mouvement de rotation régulier.

L'appareil étant ainsi disposé, on constate que, si l'on augmente peu à peu la valeur du potentiel, le tourniquet reste d'abord absolument immobile; ce n'est que quand ce potentiel atteint une certaine valeur déterminée que le tourniquet se met en mouvement. La déviation du tourniquet croît ensuite proportionnellement à la valeur du carré du potentiel. Dans une série d'expériences, la valeur moyenne du potentiel pour lequel le tourniquet commence à se mettre en mouvement, ou *potentiel de départ,* a été trouvée égale à 69,1 (C. G. S.), les fils F et G étant en platine d'un diamètre de $0^{cm},00501$ et le tourniquet étant électrisé positivement. Pour des fils de platine de même diamètre, le potentiel de départ conserve sensiblement la même valeur, pourvu que les fils soient parfaitement propres. Pour le fil dont on vient de donner les dimensions, la valeur absolue du potentiel de départ, dans des expériences faites à plusieurs mois d'intervalle, n'a varié que de 68,3 à 69,9. Des mesures faites successivement à quelques heures d'intervalle seulement présentent toujours une grande constance. Les différences que nous venons de signaler, et qui se produisent quand les mesures sont faites à plusieurs jours ou à plusieurs mois de distance, doivent être attribuées, selon toute probabilité, aux variations des conditions atmosphériques.

Si le tourniquet est électrisé négativement, on trouve en-

Digitized by Google

core qu'il reste parfaitement immobile tant que le potentiel n'atteint pas une certaine valeur, à partir de laquelle il commence seulement à se mettre en mouvement.

La seule différence, pour le platine, est que le potentiel de départ a une valeur moindre quand le tourniquet est électrisé négativement que quand il est électrisé positivement. Ainsi, pour le fil de diamètre $0^{cm},00501$, la valeur moyenne du potentiel de départ, dans le cas de l'électrisation négative, est seulement de 63,2. Si le fil de platine a été bien nettoyé, les variations du potentiel de départ sont assez faibles de part et d'autre de la valeur moyenne que nous venons de donner. Cependant, elles sont sensiblement plus grandes que quand le fil est électrisé positivement. Les valeurs extrêmes ont été 61,6 et 64,8.

Il était intéressant de comparer les résultats fournis par des fils de même diamètre, mais de métaux différents. J'ai étudié successivement des fils d'or, d'argent, de fer, de nickel et d'aluminium, ayant tous le même diamètre que le fil de platine dont nous venons de parler, c'est-à-dire $0^{cm},00501$.

L'or a donné les mêmes résultats que le platine, soit pour l'électrisation positive, soit pour l'électrisation négative du tourniquet. Les faibles variations que l'on observe avec le temps pour la valeur du potentiel de départ sont cependant plus faibles que dans le cas du platine, surtout quand le tourniquet est électrisé négativement. Dix expériences, prises au hasard, ont donné successivement 68,9 — 69,2 — 68,9 — 68,9 — 69 — 69,1 — 69,2 — 68,9 — 68,8 — 69 pour l'électrisation positive. Ces nombres présentent une concordance remarquable; leur moyenne est 69. Dans le cas de l'électrisation négative, les valeurs des potentiels de départ ont été trouvées égales à 63,6 — 63,5 — 63,2 — 63,1 — 63,2 — 63,1 63,6 — 63,6 — 63,6 — 63,1, dont la moyenne est 63,4.

Digitized by Google

L'argent fournit encore les mêmes résultats que le platine et l'or. Le potentiel de départ a encore sensiblement la même valeur moyenne 69,2 pour l'électrisation positive, et 63,5 pour l'électrisation négative. Si l'on sulfure le fil, le potentiel de départ conserve la même valeur dans le cas de l'électrisation positive ; mais il diminue d'une manière sensible pour l'électrisation négative. Il atteint la valeur 53, qu'il conserve d'ailleurs peu de temps. Si l'on prolonge l'expérience, le potentiel de départ augmente peu à peu pour atteindre la valeur 63, voisine de celle que l'on a obtenue quand le fil était parfaitement propre.

Dans le cas du fer, le potentiel de départ pour l'électrisation positive reste encore sensiblement le même que celui que l'on a déterminé avec l'or et le platine ; les variations sont un peu plus grandes que pour l'or, mais de même ordre que celles que l'on observe dans le cas de l'argent et du platine. L'électrisation négative fournit des nombres beaucoup plus irréguliers. La valeur du potentiel de départ pour un fil propre est d'abord assez faible, 56 environ ; elle augmente ensuite peu à peu avec le temps, de manière à atteindre le chiffre 63, 1, voisin de celui que l'on obtient avec le platine.

Avec le nickel, les résultats sont analogues à ceux que fournit le fer. Pour l'électrisation positive, le potentiel de départ est peu différent de celui que l'on observe avec les métaux précédemment étudiés ; sa valeur moyenne est voisine de 69. Mais, dans le cas de l'électrisation négative, le potentiel de départ varie dans des limites beaucoup plus étendues ; il descend jusqu'à 35 ; mais il peut, quand le fil a servi pendant un certain temps, atteindre une valeur moyenne voisine de 63, nombre trouvé dans le cas de l'or et du platine. Le nickel se distingue donc par les grandes variations et les irrégularités que présente la valeur du potentiel de départ pour l'électrisation négative.

Digitized by Google

Enfin, l'aluminium présente encore des différences analogues. Le potentiel de départ du tourniquet électrisé positivement reste toujours voisin de 69, tandis que, dans le cas de l'électrisation négative, il varie de 51 à 63.

De cette étude comparative des tourniquets construits avec des fils de métaux différents, mais de même diamètre, il ressort que le potentiel de départ est très sensiblement le même, quel que soit le métal, quand le tourniquet est électrisé positivement. Si l'électrisation est négative, la valeur du potentiel de départ, qui est la même pour l'or, le platine, est d'abord plus faible pour le fer, le nickel, l'aluminium ; elle augmente avec le temps pour devenir sensiblement égale à celle que l'on obtient pour les métaux difficilement altérables dans les conditions de l'expérience. Ces variations tiennent probablement à ce que ces métaux, se trouvant dans de l'air où s'échappent des aigrettes et, par suite, chargé d'ozone, se recouvrent superficiellement d'une légère couche d'oxyde.

Ce qui fait penser qu'il en est bien ainsi, c'est que, si l'on construit un tourniquet avec des fils de fer préalablement oxydés par un courant d'ozone, on obtient du premier coup des nombres très voisins de ceux que fournit le platine.

Enfin, tandis que l'on trouve, dans le cas de l'électrisation positive, des nombres toujours parfaitement concordants et peu variables avec le temps, on obtient, pour l'électrisation négative, des nombres présentant des irrégularités nombreuses et dépendant non seulement de la nature du métal, mais encore de l'instant où l'observation a été faite.

Dans tous les cas, le potentiel de départ est plus grand pour l'électrisation positive que pour l'électrisation négative. Cette sorte de dissymétrie que l'on observe dans le cas du tourniquet pourrait trouver son explication dans l'hypothèse, émise par Maxwell et d'autres physiciens, de

Digitized by Google

l'existence d'une différence électrique entre les métaux et l'air en contact. On la retrouve d'ailleurs, et c'est là un fait bien connu, dans tous les cas où l'électricité s'échappe dans l'air sous la forme d'aigrettes.

Si l'on mesure, par exemple, la distance qu'il faut établir entre le balai et le plateau du trop-plein électrique pour maintenir sur l'électromètre séparé du tourniquet un potentiel constant, on constate, comme le montre le Tableau suivant, que cette distance est toujours plus petite quand le balai est électrisé positivement que quand il est électrisé négativement :

Distance du balai au plateau.		Valeur absolue du potentiel.
Électrisation positive.	Électrisation négative.	
cm	cm	
5,5	8,5	20,8
11,5	15	43.6
14	19	62,4
18,5	23	83,2
21	26	104,0

Les nombres précédents sont relatifs à une vitesse de rotation de la machine de douze tours en dix secondes. Ils varient, pour une même valeur du potentiel, quand la vitesse de la machine varie elle-même. Cela ressort de l'examen des chiffres contenus dans le Tableau suivant :

Vitesse de la machine.	Distance du balai au plateau.		Valeur absolue du potentiel.
	Balai positif.	Balai négatif.	
	cm	cm	
25 tours en 10^{s}...	10	15,5	62,4
12 » 10 ...	14	19	62,4
7 » 10 ...	22,5	26,5	62,4

Enfin, la différence entre les deux distances qui correspondent à l'électrisation positive ou négative du balai

Digitized by Google

diminue quand la valeur du potentiel qu'il s'agit de maintenir sur l'électromètre diminue elle-même. L'exemple suivant met ce fait en évidence :

Distance du balai au plateau.		Valeur absolue du potentiel.
Balai positif.	Balai négatif.	
cm	cm	
8	13	20,8
4	7	10,4
3	5,5	6,2

Influence du diamètre du fil. — Comme on pouvait s'y attendre, la valeur du potentiel de départ du tourniquet diminue quand le diamètre du fil employé à le construire diminue lui-même. Ainsi, la valeur moyenne du potentiel de départ pour un fil de diamètre $0^{cm},00206$ a été trouvée 38,4, le tourniquet étant électrisé positivement, et 35,1 dans le cas de l'électrisation négative. Les conditions de l'expérience sont trop complexes pour qu'on puisse espérer trouver une relation entre le diamètre du fil et la valeur du potentiel de départ.

Influence de la température. — En modifiant légèrement la disposition du tourniquet, on pouvait aisément faire varier la température des fils F et G. Il suffisait, pour cela, de fixer au milieu des côtés horizontaux AB et CD du rectangle deux petits godets contenant du mercure, et de faire plonger dans ces godets deux fils métalliques mis en communication avec les pôles d'une pile isolée. Pour empêcher le courant de passer dans les côtés verticaux AC et BD, on avait coupé ces deux tiges et l'on avait réuni ensuite les deux parties ainsi séparées par un petit cylindre d'ébonite. L'influence de la température sur la valeur du potentiel de départ ressort nettement des observations contenues dans le Tableau suivant, relatif à un fil de platine de $0^{cm},00501$ de diamètre :

Digitized by Google

Température.	Valeur absolue du potentiel de départ. Électrisation positive.	Électrisation négative.
14°.....	69,7	64,3
Rouge très sombre...	43,7	37,5
Rouge sombre	29,5	29,4
Rouge vif.....	9,1	9,2
Rouge blanc	4,3	4,4

On voit que la valeur du potentiel de départ diminue très rapidement quand la température s'élève et que la différence entre les valeurs trouvées pour l'électrisation positive et pour l'électrisation négative disparaît une fois que le fil est porté au rouge. A la température du rouge blanc, la déperdition de l'électricité par convection, qui est la cause du mouvement du tourniquet, se produit pour une valeur très petite du potentiel.

Or, M. Becquerel a découvert (1) que le courant d'une pile, même d'un seul élément, passe à travers l'air porté à la température du rouge. M. Blondlot a montré (2) que ce passage ne se fait pas suivant la loi d'Ohm, mais que le débit croît plus vite que la différence entre les potentiels des deux faces de la couche gazeuse traversée par le courant. Il a été conduit à penser que la transmission de l'électricité par les gaz chauds se fait, au moins en partie, par le mécanisme de la convection. Les expériences du tourniquet à haute température apportent un argument en faveur de cette hypothèse, puisqu'elles prouvent que la convection se fait d'autant plus facilement que la température est plus élevée.

Influence de la nature du gaz sur la convection. — Il

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV; 1853.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 283.

Digitized by Google

cût été intéressant d'étudier l'influence de la nature du gaz sur la valeur du potentiel de départ du tourniquet; mais les grandes dimensions de l'instrument ne permettaient pas de le placer dans un espace clos où l'on puisse facilement remplacer un gaz par un autre. On ne pouvait d'ailleurs songer à les réduire d'une manière notable; car on aurait perdu en sensibilité et il serait survenu des troubles provenant de l'impossibilité de disposer le tourniquet au centre d'un cylindre de faible diamètre, sans qu'il se produise des attractions dues à un défaut inévitable de symétrie.

J'ai pu cependant étudier la convection dans différents gaz dans des conditions parfaitement déterminées et faciles à reproduire, en employant l'appareil que je vais décrire. Suivant l'axe d'un cylindre métallique de 17^{cm} de diamètre et de 30^{cm} de longueur, on tend un fil de très petit diamètre. Les deux extrémités du cylindre sont fermées par des disques en ébonite percés en leur centre de trous par lesquels passent des tiges métalliques terminées par des pinces destinées à saisir le fil et à le tendre. Des précautions analogues à celles que l'on a utilisées dans le cas du tourniquet sont prises pour que, quand on électrise le fil, les aigrettes ne puissent se produire que sur le fil lui-même. Des tubes munis de robinets permettent de remplacer le gaz qui se trouve dans le cylindre par un autre.

Le cylindre, étant isolé, est mis en communication avec l'une des extrémités du fil d'un galvanomètre à grande résistance, l'autre extrémité communiquant avec le sol. Le fil tendu dans le cylindre est relié à l'une des armatures d'une batterie à grande surface, à l'un des pôles d'une machine de Holtz, à l'électromètre, et enfin au trop plein employé dans les expériences faites avec le tourniquet.

Le Tableau suivant contient le résultat d'expériences

Digitized by Google

faites successivement avec des fils de platine, d'or, de nickel et de fer, de même diamètre $0^{cm},00501$, en les chargeant successivement d'électricité positive et négative, et le cylindre étant rempli d'air sec à la pression $75^{cm},2$ et à la température de 15°.

Valeurs relatives du carré du potentiel.

Déviation du galvanomètre.	Platine.		Or.		Nickel.		Fer.	
	—	+	—	+	—	+	—	+
Départ	5,5	6,5	6	6,5	5,5	6,7	6	8
1	12	15	13	15	12,5	15	14	16
2	18	22	19	22	18	22	19	23
3	22	27	23	27	22	28,5	23	29
4	26,5	32	28	33	27	33	29	34
5	31	37,5	32	38	31	39	33	39
6	34,5	42	36	43	35	44	37	44
7	39	46,8	40	47	39	49	40	48
8	42,5	51,8	44	52	43	53	44	53
9	46,5	57	»	»	47	56	»	»
10	50	60,5	»	»	50,5	63	»	»
11	53,2	65	»	»	54	67	»	»
12	57	69	»	»	58	72	»	»
13	60,5	73,2	»	»	»	»	»	»
14	64,2	77	»	»	»	»	»	»
15	67	81	»	»	»	»	»	»

Il résulte de l'examen de ces chiffres que le potentiel nécessaire pour obtenir un débit déterminé varie très peu avec la nature du métal. Les irrégularités que nous avons rencontrées dans l'étude du tourniquet n'existent plus, ce qui tient peut-être à ce que les phénomènes d'oxydation auxquels nous les avons attribuées se produisent plus rapidement dans l'appareil clos qui est utilisé dans cette seconde série d'expériences.

Le potentiel nécessaire pour un débit donné est toujours plus faible quand le fil est électrisé négativement que

Digitized by Google

quand il est électrisé positivement, et la différence va en croissant avec la valeur du potentiel.

Quand on fait varier lentement le potentiel à partir de zéro, on constate que, pour de faibles valeurs, l'aiguille du galvanomètre reste parfaitement immobile; elle ne commence à se mettre en mouvement que pour une certaine valeur déterminée du potentiel.

La déviation de l'aiguille du galvanomètre ne commence à se produire, ainsi qu'il est facile de s'en assurer dans l'obscurité, qu'au moment où le fil commence à laisser échapper des aigrettes.

Enfin, si l'on construit une courbe ayant pour abscisses les déviations galvanométriques et pour ordonnées les carrés des potentiels, on constate que cette courbe se confond bientôt, pour de très faibles déviations, avec une ligne droite; à partir de ce moment, le débit croît proportionnellement à l'accroissement du carré du potentiel.

Si l'on remplace dans le cylindre l'air par d'autres gaz à la même pression, on constate aisément que la nature du gaz a une grande influence sur la convection. Le Tableau suivant contient les résultats fournis par un même fil de platine placé successivement dans l'air, l'hydrogène et l'acide carbonique.

	Valeurs relatives du carré du potentiel.					
Déviation du galvanomètre.	Air.		Hydrogène.		Acide carbonique.	
	—	+	—	+	—	+
Départ.....	5,5	6,5	2	3	8	13
1.....	12	15	2,5	5	22	35
2.....	18	22	3	6,5	34	50
3.....	22	27	3,5	8	43	61
4.....	26,5	32	4	9,5	58	80
5.....	31	37,5	4,5	10,5	69	90
6.....	34,5	42	5	12	»	»
7.....	39	46,8	5,5	13,5	»	»
8.....	42,5	51,8	6	15	»	»

Digitized by Google

On voit que, pour un même débit, la valeur du carré du potentiel augmente quand la convection a lieu successivement dans l'hydrogène, l'air et l'acide carbonique, et que cette valeur est toujours plus grande quand le fil est électrisé positivement que quand il est électrisé négativement.

Pour l'hydrogène, le potentiel varie peu quand le débit augmente, si le fil est électrisé négativement.

Quand on examine attentivement le fil fin placé dans l'axe du cylindre qui a servi aux précédentes expériences, on constate que, le potentiel croissant à partir de zéro, le fil, qui est d'abord parfaitement immobile, est animé d'un mouvement de vibration, que l'on observe surtout facilement si le fil n'est pas parfaitement tendu. Ce mouvement de vibration est facile à expliquer : il est dû à un défaut de symétrie. Il commence à se produire au moment même où l'aiguille du galvanomètre quitte sa position d'équilibre, c'est-à-dire au moment où commence à se produire la déperdition de l'électricité par voie de convection.

Si l'on échauffe le fil au rouge blanc en y faisant passer le courant d'une pile isolée, on constate que le mouvement de vibration et la déviation galvanométrique se produisent pour des potentiels environ quinze à vingt fois plus petits qu'à la température ordinaire. On ne peut, d'ailleurs, prolonger l'expérience pendant un temps bien long, car ces vibrations amènent rapidement un échauffement inégal de différentes parties du fil. Aux nœuds de vibration la température est bientôt suffisante pour que le fil fonde, ce qui termine brusquement l'expérience.

Digitized by Google

RECHERCHES SUR L'INOSITE;

PAR M. MAQUENNE.

HISTORIQUE.

L'inosite est une substance sucrée, isomérique des glucoses, qui fut signalée pour la première fois par Scherer, en 1850, dans les eaux mères barytiques d'une préparation de créatine (1). Après avoir éliminé successivement du liquide la baryte par l'acide sulfurique, les acides volatils par distillation, les acides fixes par agitation avec l'éther, et enfin les matières salines par l'alcool faible, il vit se précipiter, par une nouvelle addition d'alcool concentré, d'abord du sulfate de potasse, puis des cristaux clinorhombiques ressemblant à du gypse et qui constituaient la nouvelle substance.

Ayant ainsi préparé une certaine quantité d'inosite, Scherer en indique sommairement les principales propriétés; il donne une excellente analyse, qui le conduit à la formule $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$; il constate que l'inosite ne réduit pas la liqueur de Fehling, qu'elle ne fermente pas au contact de la levure; mais que, en présence du fromage ou d'un fragment de viande préalablement épuisée par l'eau, elle donne, après une semaine, un mélange d'acide lactique et d'acide butyrique.

Peu de temps après (2), le même auteur, revenant sur cette question, montre que l'inosite existe en nature dans les muscles et qu'elle n'est pas, comme on aurait pu le penser, le résultat d'une décomposition par les réactifs

(1) *Liebig's Annalen*, t. LXXIII, p. 322.
(2) *Ibid.*, t. LXXXI, p. 375.

Digitized by Google

employés d'un principe plus complexe; puis il indique une réaction fort curieuse qui permet de reconnaître des traces du nouveau sucre.

Cette réaction, devenue classique, consiste à chauffer doucement l'inosite, jusqu'à siccité, avec quelques gouttes d'acide azotique et à mettre sur le résidu une goutte d'ammoniaque et un peu de chlorure de calcium; il apparaît de suite une belle coloration rouge qui ne se produit avec aucun autre principe immédiat, à l'exception, toutefois, d'un corps de formule $C^6H^{12}O^6$, isomère par conséquent et sans doute très voisin de l'inosite par sa constitution, que MM. Vincent et Delachanal viennent de découvrir, à côté de la quercite, dans le gland du chêne, et qu'ils nomment pour cette raison *quercine* (1).

La réaction de Scherer a été plus tard modifiée dans ses détails : c'est ainsi que MM. Tanret et Villiers répètent deux fois de suite l'évaporation avec l'acide azotique et ajoutent immédiatement le chlorure de calcium, sans saturer au préalable par l'ammoniaque; d'un autre côté, Seidel (*Dissertation*, 1884, Dorpat) propose de remplacer le chlorure de calcium par l'acétate de strontium qui donne une réaction plus sensible.

En même temps que Scherer donne ces indications, Sokoloff (2) extrait l'inosite des muscles du cœur, et constate que la plupart des liquides animaux n'en renferment pas. Le Dr Panum, de Copenhague, arrive à la même conclusion. Limpricht signale la présence de l'inosite dans la viande de cheval.

En 1856, Cloetta (3), de Zurich, rencontre la même substance dans le poumon, les reins, le foie et la rate du bœuf, à côté de la taurine, de la leucine, de l'acide urique,

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 1855.

(2) *Liebig's Annalen*, t. LXXXI, p. 375.

(3) *Ibid.*, t. XCIX, p. 289.

Digitized by Google

de la cystine et de la xanthine. enfin dans l'urine d'une personne atteinte de la maladie de Bright. Il propose, pour extraire l'inosite des tissus animaux, le procédé suivant : on épuise la viande hachée par l'eau, on acidule légèrement l'extrait par l'acide acétique, on fait bouillir et l'on filtre; on ajoute alors au liquide, dépouillé d'albumine, de l'acétate neutre de plomb, qui sépare des matières étrangères, et l'on précipite l'inosite par le sous-acétate; la combinaison plombique ainsi obtenue est décomposée par l'hydrogène sulfuré, et le liquide, concentré et mélangé d'alcool, est abandonné à cristallisation.

Cloetta donne ensuite une bonne analyse de l'inosite, et assigne au précipité plombique qui se forme pendant sa préparation la formule $2(C^6H^{12}O^6) + 5PbO$, tout en remarquant que, sans doute, ce n'est pas un composé défini.

En 1857, Wilhelm Müller (1) retrouve l'inosite en quantité notable dans le cerveau du bœuf, et donne une nouvelle analyse qui concorde avec les précédentes.

Enfin, plus tard, MM. Gallois (2) et Külz (3) s'occupent de la présence de l'inosite dans les urines pathologiques ou normales. Le premier de ces auteurs indique une nouvelle réaction de l'inosite; pour la mettre en pratique, on commence par débarrasser les liqueurs de l'albumine qu'elles peuvent renfermer en les faisant bouillir avec de l'acide acétique, puis on concentre fortement et l'on ajoute une goutte d'azotate de mercure, tel qu'on l'emploie pour le dosage de l'urée par le procédé Liebig; il se produit alors, dans le cas où l'inosite est présente, un précipité jaune qui devient rouge si l'on chauffe et qui se décolore pendant le refroidissement.

---

(1) *Liebig's Annalen*, t. CIII, p. 131.
(2) *De l'inosurie*, Paris, 1864.
(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVI, p. 135; 1877.

Digitized by Google

Je dois dire que je n'ai pas toujours réussi à obtenir cette réaction avec de l'inosite pure; il est vrai que j'ai puisé ces renseignements dans le *Handbuch* de Beilstein et que je n'ai pas eu entre les mains le Mémoire de M. Gallois, qui peut-être donne à ce sujet quelque détail de manipulation indispensable à observer; mais, dans tous les cas, il ne semble pas que cette réaction soit aussi simple ni aussi sûre que celle de Scherer.

On voit que, jusqu'en 1857, l'inosite avait été seulement rencontrée dans l'organisme des animaux, où, sans être jamais très abondante, elle est extrêmement disséminée; mais, vers cette époque, Herman Vohl (1), de Bonn, ayant remarqué que le suc des haricots verts conserve encore une saveur sucrée après qu'il a subi la fermentation alcoolique, arrive à extraire de ces fruits, récoltés bien avant la maturité, une substance cristalline, ne réduisant pas le tartrate cupropotassique, donnant de l'acide oxalique à l'oxydation, analogue par conséquent à la mannite ordinaire, et qu'il appelle pour cette raison *phaséomannite*. Il donne de ce corps une mauvaise analyse, qu'il représente par la formule $C^{21}H^{42}O^{20}$, et un point de fusion inexact, 150°-160° au lieu de 218°.

Il est évident que, dans ce travail, Vohl n'a eu entre les mains qu'un produit très impur, mais bientôt, dans un second Mémoire (2), il rectifie ses premières indications, donne deux analyses concordantes de la phaséomannite, et, après avoir constaté que cette substance satisfait à la réaction de Scherer, la reconnaît identique à l'inosite des muscles. D'après lui, le précipité vert que Cloetta a obtenu en traitant l'inosite par la liqueur de Fehling est dû à des traces d'impuretés; puis il signale un dérivé nitré de l'inosite, qu'il envisage comme la matière première du

(1) *Liebig's Annalen*, t. XCIX, p. 125; 1856.
(2) *Ibid.*, t. CI, p. 50; 1857.

Digitized by Google

produit coloré qui se forme dans la réaction de Scherer.

L'année suivante, revenant encore sur le même sujet (1), Vohl annonce que le Dr Eichhorn, de Poppelsdorf, n'a pu trouver à l'inosite aucune trace de pouvoir rotatoire; il constate en outre que ce corps ne se combine pas, comme les autres sucres, avec les chlorures alcalins, qu'il donne de l'acide oxalique quand on le fait bouillir avec de l'acide nitrique; enfin il donne une analyse de la nitro-inosite qui concorde exactement avec la formule $C^6H^6(AzO^3)^6$. Il termine cet important Mémoire en disant qu'il a essayé de transformer la lactose en inosite par l'action de la chaleur à 200°. Inutile de dire que le résultat est resté négatif: Vohl n'a obtenu que du glucose formé par hydratation.

En 1864, W. Marmé (2), de Breslau, arrive à retirer de l'inosite d'une foule de plantes différentes, et notamment des pois, des lentilles, des têtes de chou, de la digitale. des feuilles d'acacia, de pommes de terre, etc.; l'orge, par exception, n'en a pas donné. La méthode qu'il emploie pour séparer l'inosite des sucs végétaux est un peu meilleure que celles qu'on avait suivies jusqu'alors: il commence par précipiter les acides et la majeure partie des matières colorantes par un lait de chaux; quelquefois il fait suivre cette première purification d'un traitement au noir, puis il ajoute de l'acétate de plomb, recueille le précipité qui renferme une partie de l'inosite, achève de précipiter le reste par l'ammoniaque, et décompose les combinaisons plombiques ainsi obtenues par l'hydrogène sulfuré; finalement il concentre, et le sirop, additionné d'alcool et d'éther, ne tarde pas à déposer des cristaux d'inosite.

Peu de temps après, W. Gintl (3) retrouve l'inosite

(1) *Liebig's Annalen*, t. CV, p. 330; 1858.
(2) *Ibid.*, t. CXXIX, p. 222.
(3) *Sitzungsberichte der Wiener Ak. der Wissensch.*, t. LVIII, 1868.

Digitized by Google

dans les feuilles du frêne et donne, relativement à cette substance, des mesures cristallographiques précises effectuées par Zepharovich.

Hilger (1) en extrait du moût de raisin par un procédé qui n'a rien de spécial et signale la production de l'acide propionique, de l'acide butyrique et de l'acide paralactique pendant la fermentation de l'inosite au contact du fromage pourri; l'acide paralactique a été caractérisé par ses sels de calcium, de zinc et de cuivre, et par sa transformation en acide malonique par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique.

En 1874 (2), Vohl décrit la trinitro-inosite, substance cristallisée en aiguilles rayonnantes qu'il a extraite des eaux mères d'une préparation d'inosite hexanitrée; puis il conteste l'expérience de Hilger et assure que l'acide qui se forme dans la fermentation de l'inosite est de l'acide lactique ordinaire, sans traces d'acide paralactique.

Plus récemment encore, MM. Tanret et Villiers (3) signalent dans les feuilles de noyer la présence d'un sucre non réducteur qu'ils appellent d'abord *nucite,* tout en reconnaissant ses analogies avec l'inosite des auteurs, et qu'ils identifient bientôt (4), par l'examen de sa forme cristalline et par ses principales réactions, à l'inosite de Scherer et de Gintl et à la phaséomannite de Vohl. Ils contestent la formation d'acide oxalique dans l'oxydation de l'inosite et essayent d'expliquer la réaction de Scherer en admettant l'existence d'un acide, incolore par lui-même et dont les sels seraient rouges.

Vers la même époque, M. Lorin (5), en chauffant de

(1) *Liebig's Annalen*, t. CLX, p. 333; 1871.
(2) *Berichte*, t. VII, p. 106; 1874.
(3) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 398; 1877.
(4) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 486 (1878), et *Annales de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIII, p. 389 (1881)
(5) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1136; 1877.

Digitized by Google

l'inosite avec de l'acide oxalique, recueillait de l'acide carbonique et de l'acide formique, et, comparant cette réaction à celle que donnent la glycérine, l'érythrite ou la mannite, il terminait son Mémoire en rappelant un rapprochement déjà signalé dès 1860 (1) par M. Berthelot entre l'inosite et les alcools polyatomiques.

Enfin, Emil Fischer (2), après avoir décrit les combinaisons si curieuses que les glucoses et les saccharoses réducteurs contractent avec la phénylhydrazine, remarque que l'inosite reste indifférente vis-à-vis de ce réactif et il en conclut que cette matière ne présente avec les autres sucres que des relations assez éloignées.

Tel était l'état de la question au moment où j'ai entrepris ce travail : on n'avait donc encore aucune donnée sur la constitution probable de l'inosite, et c'est à peine si l'on avait quelque raison de croire que cette substance est un véritable alcool (3). D'ailleurs, l'inosite occupe une place indéterminée dans nos meilleurs Traités de Chimie, et Beilstein, tout en la mettant au milieu de la série grasse, entre la dextrose et la lévulose, la décrit avec les « *Zuckerarten* $C^6H^{12}O^6$ », sans rien préjuger sur sa formule de structure (4).

I. — Préparation de l'inosite.

Les méthodes employées pour l'extraction de l'inosite par les différents auteurs dont on vient de résumer les

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II. — *Traité élémentaire de Chimie organique;* 1872.

(2) *Berichte*, t. XVII, p. 579; 1884.

(3) Dans un Travail dont il a paru récemment un extrait aux *Berichte* (t. XX, Référ., p. 320), et qui est par conséquent postérieur à nos recherches personnelles, Richard Fick signale un dérivé penta-acétylé (?) de l'inosite, mais le peu de précision que l'on remarque dans ce Mémoire ne permet pas d'en tirer aucune conclusion sérieuse au sujet de la fonction et surtout de la valence de l'inosite.

(4) *Handbuch der organischen Chemie*, zweite Auflage, t. I, p. 839.

Digitized by Google

recherches reposent toutes sur le même principe : à part quelques modifications de détail, elles consistent à purifier les extraits aqueux qui renferment l'inosite, à côté d'un énorme excès de matières étrangères, par la chaux et l'acétate de plomb, puis à précipiter l'inosite par le sous-acétate, en présence d'ammoniaque, et à décomposer le produit obtenu par l'acide sulfurique ou l'hydrogène sulfuré ; le liquide, amené à consistance de sirop, cristallise peu à peu, surtout si l'on y ajoute un excès d'alcool et d'éther : il ne reste plus alors qu'à essorer les cristaux et à les purifier par dissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool.

La première partie de ce traitement est évidemment excellente ; la seconde, en revanche, laisse beaucoup à désirer : en effet, le sous-acétate de plomb ammoniacal précipite la plupart des sucres, cristallisables ou non, et, l'inosite se trouvant ainsi mélangée, après décomposition du précipité plombique, avec une masse de produits sirupeux, ne cristallise plus qu'avec une extrême lenteur, et très incomplètement. Les cristaux sont, en outre, très difficiles à débarrasser de l'eau mère à consistance de mélasse qui les imprègne, surtout lorsqu'on opère sur un volume un peu considérable de liquide, et la purification entraîne une perte notable de produit.

J'ai essayé néanmoins de préparer de cette façon nne petite quantité d'inosite en partant des haricots verts.

Lorsque ces fruits sont encore très jeunes et que la graine y est à peine visible, il est facile d'obtenir ainsi quelques grammes d'inosite, quoique je n'aie jamais pu atteindre le rendement, relativement énorme, de $7^{gr},5$ par kilogramme qu'indique Vohl ; mais, aussitôt que la maturation commence, l'inosite diminue jusqu'à disparaître, si bien que je n'ai pu en trouver traces dans les haricots dits *flageolets*, soit en traitant les gousses, soit en traitant les graines. Ce fait avait, du reste, été signalé

Digitized by Google

déjà par Vohl, qui attribue, avec raison il me semble, la disparition de l'inosite à sa transformation en matière amylacée insoluble qui s'accumule dans la graine.

En définitive, je n'ai pu obtenir que 5^{gr} environ d'inosite cristallisée pure avec une trentaine de kilogrammes de haricots verts à différents âges, ce qui constitue évidemment un rendement dérisoire.

Je me suis adressé alors aux feuilles de noyer, que l'on peut trouver dans le commerce à l'état sec et en aussi grande quantité qu'on le désire, et pour lesquelles MM. Tanret et Villiers, entre autres indications dont la netteté méritait toute confiance, donnaient un rendement de 3 pour 1000 en moyenne.

Le procédé suivi par les auteurs précédents pour extraire l'inosite des feuilles ne m'a donné, au début, que de mauvais résultats : extrêmement long, puisque, d'après MM. Tanret et Villiers, l'épuisement doit être fait à froid, il m'a fourni souvent des sirops qui refusaient de cristalliser, à cause, sans doute, de la présence en quantité considérable d'autres sucres en partie altérés pendant la concentration.

J'ai cherché alors à modifier cette méthode de manière à la rendre plus pratique, surtout plus rapide, et j'y ai réussi en me fondant sur une observation que j'avais eu occasion de faire antérieurement, à savoir que l'inosite résiste, pour ainsi dire indéfiniment, à l'action de l'acide azotique étendu et bouillant. La plupart des corps étrangers qui s'opposent à la cristallisation de l'inosite étant, au contraire, éminemment altérables, on pouvait espérer les détruire au moyen de ce réactif et arriver à des solutions moins sirupeuses et plus pures. L'expérience a donné raison à cette manière de voir, et voici, avec tous les détails désirables, la méthode qui a fourni la matière première de ce travail.

Préparation de l'inosite brute. — Le traitement com-

Digitized by Google

plet nécessite cinq jours, pendant lesquels on effectue les opérations suivantes :

Premier jour. — Les feuilles de noyer mondées, telles qu'on les trouve dans le commerce et entières, sont maintenues à l'ébullition pendant une heure et demie, avec cinq à six fois leur poids d'eau, dans une bassine couverte, de manière à éviter autant que possible l'évaporation du liquide; on décante alors l'extrait bouillant (A) et on le remplace par un égal volume d'eau chaude que l'on maintient encore à l'ébullition, pendant une heure et demie, au contact des mêmes feuilles. On décante comme la première fois, on presse les feuilles épuisées, on réunit le liquide qui s'en écoule à l'extrait faible décanté, et celui-ci sert enfin à traiter des feuilles neuves dans une seconde bassine, exactement comme il vient d'être dit. On réalise ainsi un épuisement méthodique en deux périodes qui permet d'extraire sensiblement la totalité de l'inosite contenue dans les feuilles.

L'extrait fort (A) est coloré en brun foncé; on y ajoute, tandis qu'il est encore presque bouillant, et par petites portions à la fois, un lait de chaux concentré, jusqu'à ce que le précipité très volumineux qui se forme se réunisse en flocons denses, puis on jette le tout sur une chausse : il s'en écoule rapidement un liquide jaune, que l'on traite aussitôt par l'acétate neutre de plomb, en très léger excès. Le précipité produit, assez peu abondant d'ordinaire, est séparé par le filtre et rejeté. Quant au liquide jaune pâle que l'on obtient ainsi, et qui renferme toute l'inosite des feuilles, on le conserve pour le lendemain.

Le précipité calcaire qui reste dans la chausse doit être lavé avec quelques litres d'eau, dont on se servira plus tard, à la place d'eau pure, comme liquide de second épuisement.

Avec le matériel de laboratoire dont on disposait, on a pu de cette manière traiter quotidiennement 5^{kg} à 6^{kg} de feuilles sèches.

Digitized by Google

Deuxième jour. — Les liquides obtenus la veille, et purifiés, comme on vient de le voir, par la chaux et l'acétate neutre, sont additionnés à froid de sous-acétate de plomb, jusqu'à ce qu'un excès de réactif ne donne plus de précipité, puis d'ammoniaque, en quantité suffisante pour que l'odeur en soit bien sensible; il se forme ainsi un abondant précipité blanc jaunâtre d'inosite plombique très impure, que l'on recueille sur des toiles et qu'on lave, au moins deux fois, à l'eau ordinaire.

La filtration est assez lente, et la dernière eau de lavage ne peut être mise que le soir sur les toiles.

Troisième jour. — Le précipité plombique, bien égoutté, est délayé dans l'eau ordinaire et traité par l'acide sulfhydrique en excès : la décomposition est rapide si l'on a soin d'agiter fréquemment.

On filtre alors, on lave à deux reprises différentes le précipité de sulfure, et les liquides réunis, à peine colorés, sont concentrés à feu nu jusqu'à consistance sirupeuse; ils deviennent peu à peu brun foncé, couleur de mélasse.

Quatrième jour. — Le sirop obtenu la veille est d'abord réchauffé au bain-marie dans une capsule de porcelaine, puis on y verse, par très petites portions à la fois et en agitant, de l'acide azotique ordinaire, en tout 7 à 8 pour 100 du volume du liquide; il se manifeste alors une violente réaction, avec effervescence d'acide carbonique, accompagnée d'une trace de vapeurs nitreuses.

Les additions d'acide nitrique doivent être continuées jusqu'à ce que cette réaction ne se manifeste plus au contact d'un excès d'acide; le produit perd ainsi toute sa viscosité primitive et se décolore presque complètement. On maintient au bain-marie pendant quelques minutes, puis on transvase le liquide dans un ballon et l'on y ajoute, peu à peu et en agitant toujours, d'abord 4 à 5 volumes d'alcool à 90°, puis, après refroidissement com-

Digitized by Google

plet, 1 volume d'éther : l'inosite se précipite en grains cristallins, denses, qui tombent rapidement au fond du ballon. On laisse la cristallisation se terminer pendant la nuit.

Cinquième jour. — On sépare, par décantation, l'alcool éthéré qui surnage le dépôt d'inosite, on lave celle-ci à l'alcool, toujours par décantation, jusqu'à ce que sa réaction acide ait complètement disparu, puis on la dessèche au bain-marie et on la redissout dans l'acide acétique étendu de son volume d'eau et bouillant.

On filtre, pour séparer le sulfate de chaux et quelques matières gommeuses insolubles, et l'on évapore la dissolution jusqu'à pellicule : par refroidissement, l'inosite se sépare en petits cristaux, ordinairement anhydres, que l'on purifie par des lavages à l'alcool, d'abord mélangé d'acide acétique, puis pur. Ces liquides de lavages sont réunis à l'eau mère acétique précédente et déposent, après quelques jours, une nouvelle quantité d'inosite que l'on fait rentrer en circulation.

On obtient ainsi ce que j'ai appelé l'*inosite brute,* substance nettement cristalline, un peu jaune, et renfermant en moyenne 85 pour 100 d'inosite anhydre pure. Le reste est formé de sels minéraux, plâtre et azotate de potasse, d'un corps amorphe d'apparence pectique et de quelques matières colorantes.

Toutes les opérations qu'on vient de décrire peuvent être exécutées simultanément, y compris la régénération à la colonne de l'alcool et de l'éther employés, de sorte qu'après cinq jours, qui représentent la période de mise en marche, on a pu, dans la même journée, commencer le traitement de 5^{kg} à 6^{kg} de feuilles, et recueillir, le soir, la quantité correspondante, soit 15^{gr} à 18^{gr} en moyenne d'inosite brute anhydre. Les rendements journaliers ont présenté, d'ailleurs, des écarts considérables, oscillant depuis 5^{gr} jusqu'à 30^{gr} ; ce fait s'explique aisément par

Digitized by Google

le défaut d'homogénéité des feuilles dont on s'est servi.

En résumé, on a traité de cette manière, et dans l'espace d'un mois, 147^{kg} de feuilles sèches, qui ont fourni 430^{gr} d'inosite brute anhydre.

Je dois, en terminant cette partie de mon sujet, adresser ici mes plus sincères remerciements à M. Bullier, préparateur à l'École Monge, dont l'aide active et intelligente m'a été du plus grand secours pendant toute la durée de ces opérations.

Purification de l'inosite brute. — Pour purifier l'inosite brute il suffit de la redissoudre dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante et de la traiter pendant quelques minutes à 100° par l'acide azotique pur, environ un vingtième de la dissolution; il se produit, comme la première fois, une décoloration très sensible, mais sans effervescence. On précipite ensuite par l'alcool éthéré, on lave avec soin et l'on termine, comme ci-dessus, par une cristallisation dans l'acide acétique.

Les 430^{gr} d'inosite brute ont ainsi donné 360^{gr} d'inosite purifiée anhydre, encore légèrement jaunâtre, à 99 pour 100 environ.

On redissout enfin dans l'eau chaude, on ajoute, à l'ébullition, un léger excès d'eau de baryte qui décompose le sulfate de chaux encore présent et précipite le reste des matières colorantes, puis on filtre, on élimine la baryte par le carbonate d'ammoniaque pur (en solution distillée), on évapore à sec, enfin l'on reprend par l'eau et l'on fait cristalliser.

On a ainsi obtenu 432^{gr} d'inosite hydratée pure, absolument blanche et ne contenant plus de cendres, ce qui, en négligeant quelques résidus de peu d'importance, porte le rendement définitif à 2^{gr},93 par kilogramme de feuilles. Ce chiffre est, comme on le voit, très voisin de celui qui avait été donné antérieurement par MM. Tanret et Villiers.

Digitized by Google

II. — Propriétés de l'inosite.

1. Propriétés physiques.

L'inosite est un beau corps blanc, de saveur légèrement sucrée, soluble dans l'eau avec laquelle il ne donne jamais de liqueurs sirupeuses, mais insoluble dans la plupart des autres dissolvants, alcool, éther ou benzine.

L'alcool concentré précipite l'inosite de ses dissolutions aqueuses en petits cristaux très aisément reconnaissables au microscope, présentant la forme de lames rhomboïdales isolées si la précipitation est rapide, groupées au contraire en faisceaux rayonnants si la cristallisation est lente ; une addition d'éther à l'alcool facilite beaucoup la séparation de l'inosite, surtout si l'on agite pendant quelques minutes. Les cristaux qui se forment s'attachent au verre partout où l'agitateur a frotté, comme dans le cas bien connu du phosphate ammoniaco-magnésien, de sorte qu'il est facile de reconnaître ainsi cette matière, même dans des dissolutions notablement étendues.

Sa solubilité, par rapport à celle des autres sucres, est relativement faible : MM. Tanret et Villiers ont trouvé que, à la température de 12°, 1 partie d'inosite hydratée se dissout dans 10 parties d'eau. J'ai observé, d'autre part, que cette solubilité augmente rapidement avec la température : 4^{cc} d'une dissolution d'inosite, saturée à 23°, 6 et pesant $4^{gr},185$, ont laissé, après évaporation et dessiccation à 110°, $0^{gr},519$ de résidu, correspondant à $0^{gr},6228$ d'inosite hydratée, soit à 1 partie d'inosite pour 5,7 d'eau.

La dissolution précédente avait été agitée pendant vingt-quatre heures avec un excès d'inosite cristallisée, au moyen d'un petit moteur hydraulique, et par conséquent ne pouvait présenter la moindre trace de sursaturation. Ce résultat est, du reste, d'accord avec ceux de Cloetta et

Digitized by Google

de Vohl qui ont trouvé que, vers 20°, l'inosite se dissout dans six fois son poids d'eau environ (1).

Les dissolutions aqueuses d'inosite cristallisent facilement, soit par évaporation spontanée, soit par simple refroidissement lorsqu'elles sont concentrées. Dans le premier cas, on obtient toujours des crisfaux hydratés à deux molécules d'eau ; dans l'autre, on peut avoir des cristaux anhydres ou hydratés suivant que la température au moment de la cristallisation est supérieure ou inférieure à 50°.

L'inosite est soluble dans l'acide acétique chaud, et s'en sépare, par le refroidissement, en petits cristaux anhydres. Sa solubilité étant beaucoup moindre dans ce réactif que dans l'eau, surtout à froid, on a là un bon moyen de purifier l'inosite lorsqu'elle se trouve mélangée à quelques matières étrangères.

La forme cristalline de l'inosite a été déterminée, ainsi qu'on a déjà eu occasion de le dire, par M. Zepharovich sur l'inosite du frêne et par MM. Tanret et Villiers sur l'inosite du noyer, des haricots verts et des muscles. On n'a pas cru nécessaire de revenir sur ces mesures qui sont, d'ailleurs, toutes concordantes entre elles ; je rappellerai seulement que l'inosite hydratée présente la forme de prismes clinorhombiques très aplatis parallèlement aux faces g^1 qui, par leur développement excessif, donnent aux cristaux l'aspect de lames minces et larges ; on distingue facilement, à l'extrémité de celles-ci, les faces p et a^1.

Ces cristaux s'effleurissent par simple exposition à l'air et se transforment rapidement en inosite anhydre quand on les porte à l'étuve.

(1) Richard Fick a donné le nombre 1 : 7,5 comme représentant le rapport de l'inosite à l'eau dans ses dissolutions ; mais, comme ce chiffre n'est accompagné d'aucune indication de température, il est impossible de le rapprocher des résultats précédents.

Digitized by Google

L'inosite fond sans se décomposer à la température de 217°-218° (non corrigée). Ce chiffre, notablement supérieur à ceux indiqués précédemment (150-160° d'après Vohl, 210° d'après Scherer), est, au contraire, d'accord avec celui que vient de donner Fick, si l'on tient compte de la correction thermométrique qui est d'environ 7°. On peut donc admettre comme sensiblement exact le point de fusion 225°.

Chauffée dans le vide de la trompe à mercure, l'inosite entre en ébullition à 319° en se colorant à peine, mais ses vapeurs, très denses (théorie 6,23), ne s'élèvent qu'à deux à trois centimètres au-dessus de la surface du liquide, et il est presque impossible de la distiller; aux températures inférieures, elle se sublime assez facilement dans le vide, en donnant une masse cristalline blanche, de forme indistincte. Dans l'air, même à pression réduite, elle brunit quand on la chauffe au-dessus de son point de fusion, répand une légère odeur de pain grillé, puis s'enflamme et laisse un petit résidu de charbon qui s'incinère aisément. Son peu de volatilité, dans ces conditions, n'a pas permis de déterminer expérimentalement sa densité de vapeur.

D'après tous les auteurs, l'inosite èst sans action sur la lumière polarisée, mais ce caractère était important à vérifier de nouveau; car, faute de produit, l'expérience n'avait été faite jusqu'à nous que sur des dissolutions très étendues, incapables évidemment de conduire à aucun résultat certain, et, en outre, l'absence de pouvoir rotatoire pouvait, selon les indications de MM. Le Bel et Van't Hoff, servir de guide pour l'établissement ultérieur de la formule de ce corps.

On a alors observé successivement, au polarimètre à pénombres et dans un tube de $0^m,22$, des dissolutions chaudes renfermant 10 et 38,7 pour 100 d'inosite anhydre: dans aucun cas on n'a vu trace de déviation. Or, la sensibilité de l'appareil permettant d'apprécier sûrement une

Digitized by Google

rotation de 2′, il en résulte que le pouvoir rotatoire de l'inosite doit être inférieur à 0°,04, beaucoup moindre par conséquent que celui de la mannite; il nous semble naturel d'admettre qu'il est nul.

L'inosite est donc bien inactive ; cependant on aurait pu craindre que cette propriété fût le résultat d'une compensation ; c'est en effet ce qui aurait lieu si l'inosite était constituée par un mélange à proportions égales de deux produits physiquement isomériques et doués de pouvoirs rotatoires inverses.

Je ferai remarquer pourtant que cette hypothèse était, *a priori*, assez peu vraisemblable, car l'inosite est un principe immédiat, un produit de l'élaboration végétale, qui s'est trouvé en présence, pendant toute la durée de son séjour dans les tissus d'où on l'a extrait, de cellules vivantes qui, comme on le sait, détruisent d'une manière continue les principes qu'elles ont antérieurement formés et qu'elles peuvent encore reproduire. Or, cette œuvre de destruction, qui n'est qu'une conséquence de cet état d'équilibre incessamment variable qui caractérise l'activité vitale, porte toujours de préférence sur l'un des constituants des corps racémiques, de sorte que ceux-ci sont fort rares dans la nature, et que les corps actifs y sont, au contraire, extrêmement répandus.

Mais avant d'admettre définitivement que l'inosite est inactive par raison de symétrie, et à cause même de l'importance de cette constatation, il m'a semblé utile de la soumettre à l'épreuve des mycodermes : on sait, en effet, que M. Pasteur a réussi, à l'aide du *Penicillium glaucum*, à dédoubler l'acide racémique en acides tartriques droit et gauche, et que M. Le Bel a pu, avec le *Bacterium termo*, séparer du glycol propylénique ordinaire un produit lévogyre, dont l'existence a donné l'une des meilleures preuves à l'appui de sa théorie des corps actifs.

J'ai donc semé quelques spores de *Penicillium* à la sur-

Digitized by Google

face d'une dissolution d'inosite, additionnée d'un peu de phosphate d'ammoniaque, puis j'ai abandonné le liquide à lui-même, dans un flacon à col étroit, en maintenant la température constante au voisinage de 25°. Le *Penicillium* a eu quelque peine à se développer ; cependant, après une dizaine de jours, il avait envahi toute la surface du liquide ; sa végétation est toujours restée peu active, ce que l'on considère ordinairement comme une condition favorable au dédoublement des racémiques.

Après six semaines, cependant, la dissolution, préalablement concentrée jusqu'à un faible volume, s'est montrée inactive comme à l'origine, et l'on a pu, par addition d'alcool, en extraire la majeure partie de l'inosite non altérée; le mycoderme était donc resté sans effet : l'inosite est inactive par constitution.

Ce résultat nous a semblé, dès le début de ces recherches, d'une grande importance théorique, en écartant l'inosite des autres matières sucrées qui, pour la plupart, sont actives, et en nous donnant ainsi une première indication sur la structure moléculaire de ce corps. On verra bientôt comment les prévisions fondées sur cette seule expérience se sont exactement vérifiées.

2. Propriétés chimiques.

L'inosite est, comme on vient de le voir, une substance remarquablement stable, qui résiste bien à l'action de la chaleur, et qui se rapproche évidemment plus, par ses principaux caractères, de la mannite ou de la dulcite que des sucres réducteurs. Cette analogie se poursuit lorsqu'on examine ses propriétés chimiques les plus simples : c'est ainsi qu'elle reste sans action sur le tartrate cupropotassique et même sur l'azotate d'argent ammoniacal, à moins que l'ébullition ne soit très longtemps prolongée.

L'inosite donne cependant, avec le nitrate d'argent am-

Digitized by Google

moniacal additionné de soude, un beau miroir métallique.

Les acides ou les alcalis étendus n'altèrent pas l'inosite à 100°; elle ne se combine pas aux chlorures de potassium ou de sodium, elle donne avec les bases des combinaisons fort instables, décomposées par l'eau comme les alcoolates, et que l'on peut obtenir à l'état impur, sous la forme de flocons ou de précipités visqueux, en ajoutant de l'alcool à un mélange d'inosite et d'alcali dissous dans l'eau. La combinaison plombique de l'inosite est insoluble et se précipite immédiatement quand on traite une solution d'inosite par l'acétate de plomb ammoniacal; mais tous ces produits ne paraissent pas avoir de composition constante.

Enfin l'inosite se combine avec l'acide pyrosulfurique qui perd à son contact toute odeur et cesse de fumer à l'air; mais l'acide inosite-sulfurique qui se forme ainsi est détruit par l'eau, surtout en présence des bases, et l'on n'a pas réussi à l'obtenir pur, non plus que ses sels.

Si l'on ajoute à cela que l'inosite ne donne rien avec la phénylhydrazine, on comprendra aisément pourquoi, dès l'origine de ce travail, on a considéré l'inosite comme un alcool à fonction simple, et non comme un glucose, malgré la différence de composition que la formule admise jusqu'alors établissait entre cette substance et les alcools hexatomiques connus.

Avant d'aller plus loin, il fallait évidemment vérifier d'abord l'isomérie de l'inosite avec les glucoses, puis fixer la valeur de son poids moléculaire.

Combustion de l'inosite.

$0^{gr},500$ d'inosite anhydre pure, séchée à 110°, a donné :

	I.	II.
Eau.....	$0^{gr},301$	$0^{gr},305$
Acide carbonique...	$0^{gr},727$	$0^{gr},728$

Digitized by Google

d'où l'on déduit, pour 100 :

	Trouvé		Calculé pour $C^6H^{12}O^6$.
	I.	II.	
Carbone...	39,65	39,71	40,00
Hydrogène.	6,69	6,78	6,66

Dosage de l'eau d'hydratation.

2^{gr} d'inosite hydratée, séchée à l'air sur du papier buvard et non effleurie, ont donné, après dessiccation à 110°, un résidu pesant 1^{gr},668. Cette substance renferme donc, sur 100 parties :

Inosite anhydre.....	83,40
Eau.....	16,60

ce qui est conforme à la formule $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$ qui exige 16,66 pour 100 d'eau.

Pour déterminer ensuite le poids moléculaire de l'inosite anhydre, il ne fallait pas songer à faire usage de la densité de vapeur; mais, l'inosite étant soluble dans l'eau, on pouvait lui appliquer la méthode cryoscopique de M. Raoult (1) : malheureusement, la solubilité est faible à froid, et l'on a dû, pour éviter la cristallisation de l'inosite, opérer sur des dissolutions très étendues, ce qui, d'après M. Raoult, diminue considérablement l'exactitude de la méthode. Cependant il a été possible d'en tirer un résultat qui nous paraît indiscutable, ou, pour mieux dire, qui présente la même valeur que le procédé lui-même.

Une solution d'inosite obtenue en dissolvant 2^{gr},500 de produit anhydre dans 100^{cc} d'eau s'est congelée à — 0°,29, la formule de M. Raoult

$$C = \frac{19,2 \times 2,5}{M}$$

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. VIII, p. 317.

Digitized by Google

donnant pour C, abstraction faite du signe, la valeur 0,27 quand on y remplace M par 180, le poids moléculaire des glucoses $C^6H^{12}O^6$.

L'accord entre la température observée et la température calculée est aussi satisfaisant que possible ; il devient plus net encore si l'on répète l'expérience avec le saccharose dont le poids moléculaire 342 est presque double de celui des glucoses : on trouve alors que, dans une solution de sucre au même état de concentration, c'est-à-dire à $2^{gr},5$ de produit sec pour 100 d'eau, le point de congélation se fixe à $-0°,16$, température assez éloignée de la précédente pour qu'il n'y ait à craindre aucune confusion, et assez voisine du chiffre $-0°,14$ que donne la théorie pour inspirer toute confiance en faveur de la méthode.

La formule $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$ des auteurs se trouve donc définitivement établie, et nous pouvons dès à présent considérer l'inosite comme un corps à structure symétrique, isomère des glucoses.

Cherchons maintenant à déterminer ses fonctions.

Éthers de l'inosite.

Inosite hexacétique. — L'inosite anhydre, maintenue pendant cinq à six heures à 170°-175° avec quatre fois son poids d'anhydride acétique, se dissout entièrement et donne un liquide sirupeux, jaune brun, qui, traité par l'eau, précipite un corps blanc jaunâtre, cristallisé en petites paillettes minces, à éclat gras, complètement insolubles dans l'eau.

Ces paillettes peuvent être purifiées facilement par des lavages à l'eau et une ou deux cristallisations dans l'alcool à 90° ou dans l'anhydride acétique. Quelquefois un traitement au noir est nécessaire pour obtenir un produit bien incolore. Le rendement est assez faible : 10^{gr} d'inosite anhydre ont donné seulement $3^{gr},5$ d'éther cristallisé pur.

Digitized by Google

Ce corps fond à 211°-212° (non corrigé) et bout sans altération dans le vide à 234° ; il cristallise assez bien par voie de fusion et se sublime aisément quand on le chauffe vers 200°; mais il est impossible de le faire bouillir dans l'air sans décomposition, et par conséquent de connaître sa densité de vapeur. Sa composition répond exactement à la formule de l'hexacétine de l'inosite, ainsi que le montre l'analyse suivante.

Combustion.

Acétine en gros cristaux obtenus dans l'anhydride acétique — $0^{gr},500$:

Eau.....	$0^{gr},244$
Acide carbonique.....	$0^{gr},918$

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6(CO^2.CH^3)^6$.
Carbone.....	50,07	50,00
Hydrogène.....	5,42	5,56

Dosage du carbone acétique.

$0^{gr},500$ d'acétine cristallisée pure ont été chauffés en vase clos, pendant cinq heures à 100°, avec 2^{gr} d'hydrate de baryte cristallisé et 30^{cc} environ d'alcool à 50°C. La saponification s'effectue de cette manière sans aucune altération des produits ; il suffit alors de sursaturer le liquide d'acide carbonique, à l'ébullition, puis de filtrer, pour avoir, à l'état d'acétate de baryum dissous, tout l'acide acétique de l'acétine employée. Un dosage de baryte dans le produit ainsi obtenu permet de calculer facilement la quantité de carbone que renferme cet acide acétique, à raison de 48 de C pour 233 de SO^4Ba.

Digitized by Google

On a ainsi trouvé, sur $0^{gr},500$ d'acétine :

	Trouvé			
	I.	II.	III.	Calculé.
Sulfate de baryum.....	$0^{gr},804$	$0^{gr},808$	$0^{gr},809$	$0^{gr},809$
Carbone acétique pour 100.	33,12	33,29	33,33	33,33

Les analyses I et II ont porté sur un produit cristallisé en paillettes, l'analyse III sur le même échantillon en gros cristaux dont on a donné ci-dessus la composition élémentaire.

Dans le traitement de l'inosite par l'anhydride acétique à 170° il se forme, en même temps que l'hexacétine $C^6H^6(CO^2.CH^3)^6$, d'autres éthers moins acétylés : en effet, si l'on évapore jusqu'à sec, au bain-marie, le liquide acide séparé par filtration de l'hexacétine, on obtient un résidu d'apparence gommeuse, translucide, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, volatil vers 250° dans le vide, et d'une amertume excessive, rappelant par sa saveur les acétines glucosiques de MM. Schützenberger et Naudin.

Ce corps présente toutes les propriétés d'un éther ; en effet, il est saponifié par les alcalis et régénère ainsi l'inosite, mais il n'a pas été possible de l'amener à un état de pureté suffisant pour le définir d'une manière complète ; après plusieurs traitements au noir animal, un séchage dans le vide à 200° et une série de dissolutions fractionnées dans l'alcool, on a obtenu un produit presque absolument blanc, neutre, et qui renfermait, d'après une saponification effectuée comme précédemment en vase clos, en présence d'un excès de baryte, 25,38 pour 100 de carbone acétique, au lieu de 23,52 ou 27,59 que contiennent la triacétine ou la tétracétine de l'inosite. Ce corps était donc un mélange de plusieurs éthers différents : on l'a utilisé en le chauffant de nouveau à 170° avec de l'anhydride acétique, ce qui l'a transformé en hexacétine fusible à 211°.

Digitized by Google

Le chlorure d'acétyle réagit sur l'inosite en donnant les mêmes produits; l'action est rapide si l'on chauffe en tubes scellés à 125°; elle est lente, mais encore très sensible à 50°, au réfrigérant ascendant. Dans tous les cas, il se dégage une grande quantité d'acide chlorhydrique, et le liquide, traité par l'eau, abandonne de l'hexacétine en paillettes très sensiblement pure, car on y a dosé 33,99 pour 100 de carbone acétique, la théorie exigeant 33,33.

Lorsque le chlorure d'acétyle n'est pas en très grand excès par rapport à l'inosite, l'hexacétine est accompagnée d'un corps visqueux qui est sans doute un éther inférieur.

On n'a pas réussi à obtenir de cette manière d'acétochlorhydrine; une seule fois, on a cru avoir un produit chloré, différent de l'hexacétine par son point de fusion et sa solubilité dans l'alcool, mais en quantité tout à fait insuffisante pour l'analyse, et l'expérience, après un grand nombre d'essais infructueux, n'a pu être reproduite.

L'existence d'une acétochlorhydrine de l'inosite reste donc encore douteuse.

Inosite hexabenzoïque. — Le chlorure de benzoïle attaque aisément l'inosite à 150°, en dégageant de l'acide chlorhydrique; si, lorsque la réaction est terminée, on fait bouillir le produit avec de l'eau additionnée d'alcool, pour détruire l'excès de chlorure et dissoudre l'acide benzoïque devenu libre, on voit se déposer un corps blanc, dense, complètement insoluble dans l'eau, et qui apparaît, au microscope, formé de deux substances distinctes : l'une est cristallisée en petites aiguilles transparentes, l'autre est amorphe et offre l'aspect de fines gouttelettes d'huile, bien qu'elle soit certainement solide. Ces deux produits se laissent aisément séparer par l'alcool chaud qui dissout seulement le corps amorphe; on achève de purifier le résidu par des lavages à l'éther.

On obtient ainsi une poudre blanche, d'apparence ho-

Digitized by Google

mogène au microscope, nettement cristalline, et insoluble dans tous les dissolvants usuels; l'analyse montre que c'est l'inosite hexabenzoïque $C^6H^6(CO^2.C^6H^5)^6$.

Combustion sur $0^{gr},500$.

Eau	$0^{gr},202$
Acide carbonique	$1^{gr},311$

Dosage du carbone benzoïque par la baryte sur $0^{gr},500$.

Sulfate de baryum	$0^{gr},443$
Correspondant à carbone benzoïque	$0^{gr},3194$

On déduit de là la composition centésimale suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone total	71,51	71,64
Carbone benzoïque	63,88	63,68
Hydrogène	4,49	4,48

L'inosite hexabenzoïque fond vers 258°; elle n'est pas volatile sans décomposition.

Quant au corps amorphe, précipité de sa dissolution alcoolique par l'eau, il renferme du chlore, mais ne paraît correspondre à aucune benzochlorhydrine définie. En effet, on y a dosé, par la chaux, 6,68 pour 100 de chlore, tandis que la théorie exige 4,9 pour la pentabenzomonochlorhydrine $C^6H^6Cl(CO^2.C^6H^5)^5$ et 11,2 pour la tétrabenzodichlorhydrine $C^6H^6Cl^2(CO^2.C^6H^5)^4$. La tribenzomonochlorhydrine $C^6H^6Cl(OH)^2(CO^2.C^6H^5)^3$ renferme théoriquement 6,9 pour 100 de chlore, c'est-à-dire une quantité voisine de la précédente; mais il est assez peu probable que telle soit la constitution du corps amorphe : c'est plutôt un mélange; on ne l'a pas étudié davantage.

Remarque. — La préparation des éthers à acides orga-

Digitized by Google

niques, qui rend de si grands services lorsqu'il s'agit de déterminer le nombre d'oxhydriles que renferme une molécule organique, est toujours longue lorsqu'on se borne à chauffer le produit avec un chlorure d'acide ou un anhydride; en outre, les rendements sont souvent faibles, l'éthérification reste incomplète, de sorte qu'il faut séparer les uns des autres les divers composés qui se forment en même temps ou les traiter de nouveau par un excès d'anhydride; enfin, on peut toujours craindre de n'avoir pas atteint la limite d'acidification.

J'ai reconnu que, dans un très grand nombre de cas, et je crois pouvoir considérer la réaction comme générale, le chlorure de zinc favorise au plus haut point l'éthérification des alcools ou des phénols, si bien que, à l'aide de ce réactif, en fiole ouverte et dans l'espace de quelques minutes, on obtient immédiatement l'éther au maximum d'acide et en quantité infiniment supérieure à celle que donnent les autres méthodes. C'est ainsi qu'en portant à l'ébullition, dans un petit tube à essai, 1^{gr} d'inosite avec 4^{cc} d'anhydride acétique et un fragment de chlorure de zinc, j'ai obtenu, après trois minutes seulement, de l'inosite hexacétique pure, sans mélange sensible d'éthers inférieurs, avec un rendement de 229 pour 100 du poids d'inosite employée, c'est-à-dire les 0,95 du rendement théorique.

J'ai pu préparer de même, et presque instantanément, les acétines de la mannite, du glucose et du saccharose, celles de la résorcine, de l'hydroquinone, de la phloroglucine et de l'hexaphénol. La glycérine paraît s'éthérifier plus lentement, mais on peut encore obtenir la triacétine glycérique en chauffant ensemble de la glycérine, de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc jusqu'à ce que le mélange devienne noir, et précipitant ensuite par l'eau. L'emploi du chlorure de zinc, qui n'avait été signalé jusqu'à présent que dans la préparation de la mannite hexa-

Digitized by Google

cétique (¹), paraît donc extrêmement avantageux dans tous les cas semblables.

On peut d'ailleurs remplacer quelquefois l'anhydride acétique et le chlorure de zinc par le chlorure d'acétyle et quelques fragments de planure de zinc; enfin le chlorure de benzoïle, en présence du même métal, paraît réagir aussi beaucoup plus facilement que lorsqu'il est seul.

Inosite hexanitrique. — Ce corps, signalé et analysé par Vohl en 1858 (*loc. cit.*), n'a fait encore l'objet d'aucune étude spéciale : on savait bien qu'il est fort instable et qu'il détone sous le choc du marteau à la façon de la nitromannite, mais on ignorait complètement sa constitution, au point de vue surtout de la position des azotyles dans sa molécule.

Il m'a semblé intéressant de reprendre ce sujet et de voir si la nitro-inosite doit être envisagée comme un éther véritable ou comme un phénol nitré. J'ai donc préparé une certaine quantité de ce produit par la méthode même de Vohl et vérifié d'abord les principales données fournies par cet auteur.

La nitro-inosite, cristallisée dans l'alcool, présente la forme de petits rhomboèdres brillants, complètement insolubles dans l'eau; elle se décompose aisément par la chaleur, sans explosion si l'on n'élève pas brusquement la température, en déflagrant au contraire par le contact d'un corps en ignition. Par le choc, elle détone avec violence et paraît être plus sensible que la nitroglycérine.

La potasse, aqueuse ou alcoolique, décompose rapidement la nitro-inosite et la colore en jaune; si l'on examine alors ce que contient le liquide, on y trouve une grande quantité d'azotite de potassium que l'on peut caractériser par l'acide sulfurique, qui donne aussitôt un dégagement de vapeurs nitreuses, ou par l'acide sulfureux,

(¹) Franchimont, *Berichte*, t. XII, p. 2059.

Digitized by Google

qui détermine une abondante cristallisation de nitrilo-sulfite de potassium $Az(SO^3K)^3 + 2H^2O$ (sulfammonate de potasse de M. Fremy) à peu près insoluble.

Sous l'action des alcalis, la nitro-inosite n'est donc pas seulement saponifiée : l'inosite devenue libre s'oxyde aussitôt aux dépens des azotyles déplacés, et se transforme vraisemblablement d'abord en perquinone hydratée d'après l'équation suivante

$$C^6H^6(AzO^3)^6 + 6KOH + 2H^2O = C^6H^{16}O^{14} + 6AzO^2K.$$

Puis la perquinone, très instable, et que nous verrons bientôt se former par oxydation de l'inosite dans d'autres circonstances, se décompose en donnant des corps jaunes dont la présence explique la coloration signalée plus haut.

Remarquons en passant que cette décomposition de la nitro-inosite sous l'influence des alcalis n'est pas favorable à l'hypothèse d'un phénol nitré; car, la présence des azotyles dans une molécule ayant ordinairement pour effet de donner aux oxhydriles voisins une fonction acide mieux caractérisée, la nitro-inosite devrait alors, au lieu de se détruire, donner des sels comparables aux picrates.

Les réducteurs décomposent la nitro-inosite sans donner de corps amidés : il se forme uniquement de l'ammoniaque et de l'inosite; la limaille de fer et l'acide acétique donnent, en même temps que de l'ammoniaque, un précipité brun, cristallin, d'acétonitrate de fer.

Enfin, l'ébullition avec de l'alcool, acidulé par l'acide sulfurique, saponifie ce corps et régénère l'inosite, à l'état de pureté, précipitable par un excès d'alcool. Il se dégage en même temps de l'éther nitreux.

Cette dernière réaction prouve évidemment que la nitro-inosite est un véritable éther et achève, par conséquent, de démontrer que l'inosite est un alcool et non un phénol.

Dans tout le cours de ces recherches, et malgré un grand nombre de tentatives, il a été impossible d'obtenir aucune

Digitized by Google

chlorhydrine définie de l'inosite. Cette partie du sujet nous avait semblé au début particulièrement intéressante, parce que l'hexachlorhydrine de l'inosite devait, d'après la constitution des éthers précédents, et indépendamment de toute hypothèse sur la structure du noyau C^6H^6 de sa molécule, posséder la même formule que l'hexachlorure de benzine; elle aurait pu être même identique à ce dernier, et alors on concevait la possibilité d'effectuer la synthèse de l'inosite en partant de l'hexachlorure de benzine. Tous les essais ont échoué : l'inosite résiste à l'action de l'acide chlorhydrique fumant ou gazeux jusque vers 200°; son hexacétine est simplement saponifiée par les solutions chaudes d'acide chlorhydrique, et elle se sublime dans un courant de ce gaz sans altération. L'acide bromhydrique ne paraît pas agir mieux que l'acide chlorhydrique; enfin, l'acide iodhydrique fonctionne comme réducteur, et nous verrons bientôt quels sont les produits qu'il donne.

Le trichlorure de phosphore n'attaque l'inosite qu'à 180°-200°, très lentement; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il reste un corps noir, charbonneux, qui est évidemment un produit de déshydratation de l'inosite. Le pentabromure de phosphore agit de la même manière, mais beaucoup plus rapidement et à une température moins élevée.

Le perchlorure de phosphore, à 150°, donne une réaction très complexe : après huit heures de chauffe, pendant lesquelles on doit avoir soin d'ouvrir les tubes plusieurs fois pour dégager l'acide chlorhydrique produit, l'inosite est complètement liquéfiée, sans coloration; si alors on jette le contenu des tubes dans un excès d'eau, on voit se précipiter une masse pâteuse, blanche, et douée d'une odeur forte, un peu camphrée, qui rappelle en même temps les phénols colorés et le perchloro-éthane. Ce corps s'émulsionne avec la plus grande facilité dans l'eau, il se dissout en brun dans les alcalis, ce qui semble indiquer

Digitized by Google

une fonction de polyphénol, se colore par l'action de la chaleur seule, enfin renferme du phosphore et du chlore. Il a été impossible d'en tirer aucun produit net, de sorte que sa nature exacte reste encore indéterminée; mais il semble naturel de le rapprocher des acides phénylphosphorique et chlorophénylphosphorique qui se forment dans l'action du perchlorure de phosphore sur le phénol ordinaire; par suite, le pentachlorure de phosphore agirait sur l'inosite comme déshydrogénant, sans l'éthérifier, et d'ailleurs on trouve dans le produit brut de la réaction, additionné d'eau, de notables quantités d'acide phosphoreux, qui témoigne évidemment de la production de PCl^3 aux dépens de PCl^5.

Il résulte de là que l'hexachlorhydrine de l'inosite, si elle existe, est susceptible de passer aisément à la série aromatique en perdant à la fois de l'hydrogène et du chlore, mais qu'elle est aussi fort instable et, par conséquent, différente de l'hexachlorure de benzine qui résiste à la décomposition jusque vers 300°, et qui n'est pas attaqué, ainsi que je l'ai reconnu, par le perchlorure de phosphore à 150°.

M. Rosenstiehl a obtenu (1) cependant, en chauffant l'hexachlorure de benzine avec une solution acétique d'acétate d'argent à 160°, un corps cristallin, de formule

$$C^6H^6Cl^6 + C^6H^6Cl^3(C^2H^3O^2)^3,$$

qui pouvait être envisagé comme un mélange ou une combinaison moléculaire d'hexachlorure non attaqué et d'une triacétotrichlorhydrine glucosique, dérivant peut-être de l'inosite. J'ai répété cette expérience, à deux reprises différentes, sans succès : le produit obtenu, épuisé successivement par l'eau et l'alcool bouillants, ne contenait que des corps volatils avec la vapeur d'eau, et, en

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 178.

Digitized by Google

évaporant les liquides, dépouillés d'argent par l'acide chlorhydrique, on n'a eu aucun résidu appréciable, par conséquent aucun dérivé de l'inosite : il paraît se former surtout de la benzine trichlorée dissymétrique, comme dans l'action de la chaleur seule ou des alcalis.

Action des réducteurs.

L'hydrogène naissant de l'amalgame de sodium n'agit pas.

La poudre de zinc, au rouge sombre, a donné seulement quelques goudrons d'où l'on n'a réussi à extraire aucun corps défini.

L'acide iodhydrique, en présence du phosphore rouge, à 127° et au réfrigérant ascendant, n'attaque l'inosite qu'avec une extrême lenteur ; il se manifeste pourtant, après plusieurs heures d'ébullition, une légère odeur de phénol. En tubes scellés l'action est rapide : 2^{gr} d'inosite ont été chauffés pendant quatre heures à 150°-170° avec 16^{gr} d'acide iodhydrique saturé à 15° (densité 1,85) et 1^{gr} de phosphore amorphe ; il s'est alors formé dans le tube, à la surface du liquide, une couche très mince d'une substance brune, visqueuse, à odeur de goudron, qui a été lavée avec une dissolution de potasse, puis distillée ; on a ainsi recueilli une gouttelette d'un carbure incolore qui, au contact de l'acide nitrique fumant, a pris l'odeur de la nitrobenzine.

Quant au liquide acide séparé de ce premier produit, il exhalait une forte odeur de phénol, et, en le neutralisant par la potasse, on a vu se précipiter un corps gris rose, cristallisé en aiguilles microscopiques, et que l'on a purifié par des lavages à l'eau et deux cristallisations successives, l'une dans l'alcool, l'autre dans le chloroforme ; on a ainsi obtenu $0^{gr},35$ d'une substance blanche, nettement cristallisée, fusible à 153° et contenant, d'après

Digitized by Google

un dosage effectué sur $0^{gr},175$ par la chaux, 79,1 pour 100 d'iode (iodure d'argent $0^{gr},256$). Ces caractères correspondent au triiodophénol symétrique qui fond à 156° et renferme 80,7 pour 100 d'iode.

Comme vérification on a traité le reste de ce produit par le mélange nitrique et l'on a vu se former un corps jaune, d'une amertume excessive et qui, neutralisé par la potasse, a précipité des aiguilles soyeuses, extrêmement peu solubles, qui déflagraient sur une lame de platine en laissant un léger résidu de charbon, comme le picrate de potasse ordinaire.

On sait que le phénol triiodé se prépare en traitant le phénol par une solution alcaline d'iode et d'acide iodique; il est alors probable que, dans la réaction précédente, ce corps s'est formé au moment même où l'on a neutralisé le liquide acide. L'acide iodhydrique a donc pour effet de transformer l'inosite en benzine et en phénol : c'est, après l'action précédemment étudiée du perchlorure de phosphore, le second exemple de passage à la série aromatique.

Action des oxydants.

L'oxydation de l'inosite par l'acide azotique, déjà essayée un grand nombre de fois, n'avait encore conduit à aucun résultat net : elle avait même donné lieu à quelques contradictions, certains auteurs affirmant qu'il se forme alors de l'acide oxalique, tandis que d'autres n'ont pu en obtenir. J'ai reconnu que ces différences tiennent exclusivement au mode opératoire et, à cause de l'importance capitale de cette réaction, j'indiquerai ici tous les détails que j'ai pu observer.

Étendu de son volume d'eau, l'acide azotique n'agit pas, même après plusieurs heures d'ébullition; mais, à l'état concentré (fumant ou non), il dissout rapidement l'inosite et donne naissance, après quelques minutes, à

Digitized by Google

un dégagement régulier de vapeurs nitreuses. Si l'on opère au réfrigérant ascendant, par conséquent vers 123°, et qu'on prolonge l'ébullition, on recueille uniquement de l'acide oxalique, déjà obtenu par Vohl dans les mêmes circonstances; si, au contraire, on ménage l'action en chauffant le mélange au bain-marie dans une capsule de porcelaine, il ne se forme plus sensiblement d'acide oxalique, mais bien un produit amorphe, blanc, qui reste dans la capsule après l'évaporation de l'excès d'acide. Cette substance, traitée par l'eau, se dissout avec effervescence, ainsi que l'avaient déjà vu MM. Tanret et Villiers, et se reprécipite par addition d'alcool sous la forme de flocons volumineux; mais il ne semble pas qu'on ait là un produit défini : c'est plutôt un mélange résultant de l'altération des nitro-inosites instables qui se forment d'abord, et comme il n'est pas possible d'en extraire aucune substance présentant quelque garantie de pureté, on ne l'a étudié que dans ses transformations ultérieures.

Si l'on traite ce produit par l'eau, après l'avoir soigneusement lavé à l'alcool, et qu'on évapore sa dissolution au bain-marie, on le voit prendre une coloration jaune qui augmente peu à peu d'intensité, et, à un certain état de concentration, il se dépose de petits cristaux noirs ressemblant à des paillettes d'iode, peu solubles et faciles, par suite, à séparer des eaux mères par l'eau froide. Très peu abondant, ce corps noir n'aurait pu être étudié davantage s'il avait fallu le préparer par la méthode précédente; heureusement il est facile à obtenir d'une autre manière, et voici le mode de préparation qui a paru le plus avantageux.

L'inosite, par fractions de 5^{gr} au maximum, est additionnée de quatre à cinq fois son poids d'acide nitrique pur à 36° et chauffée au bain-marie, dans de petites capsules, jusqu'à dessiccation complète; on arrose alors

Digitized by Google

d'alcool, on chauffe de nouveau jusqu'à sec pour chasser l'excès d'acide que la matière pouvait retenir, puis on redissout dans une petite quantité d'eau bouillante, on transvase dans une fiole à fond plat et l'on ajoute immédiatement un excès de carbonate de sodium en solution concentrée : le liquide se colore en jaune ; on reporte alors sur le bain-marie et l'on ajoute peu à peu de l'alcool ; il se produit aussitôt un précipité noir, cristallin, présentant quelquefois des reflets verts comme les cristaux de fuchsine, que l'on recueille sur un filtre, qu'on lave d'abord à l'eau alcoolisée, puis à l'alcool fort, et qu'on dessèche à l'étuve.

Ce précipité, qui est un mélange de tétraoxyquinone et de dioxydiquinone disodiques, est enfin décomposé au bain-marie par l'acide chlorhydrique en très léger excès et en présence d'alcool concentré ; on évapore à sec, on reprend par l'alcool bouillant, on filtre pour séparer le chlorure de sodium insoluble, on ajoute un peu d'eau au liquide filtré, enfin on évapore au bain-marie jusqu'à cristallisation ; le produit noir qui se forme ainsi, et qui achève de se déposer pendant le refroidissement du liquide, est lavé à l'eau froide et séché à l'étuve ; il est ordinairement assez pur, mais en très petits cristaux. On peut le faire cristalliser une seconde fois et l'obtenir sous la forme de lames assez larges en le redissolvant dans l'eau ou dans l'alcool chauds, mais alors on en perd une portion notable qui devient amorphe et reste dans les eaux mères sirupeuses.

Cette méthode donne, en partant de l'inosite hydratée, un rendement régulier de 10 pour 100 environ et nous a permis de préparer, rapidement et sans aucune difficulté, plus de 8^{gr} de produit pur.

Ce corps, très peu soluble dans l'eau froide, possède un pouvoir colorant considérable : ses dissolutions, jaunes quand elles sont étendues, sont violettes ou brunes lors-

Digitized by Google

qu'elles sont concentrées. A l'état solide, il est noir et opaque, mais si on l'examine au microscope, en petits cristaux, ceux-ci paraissent jaunes dans leurs parties les plus minces. En dissolution concentrée, il précipite les alcalis, leurs carbonates et la plupart des sels métalliques en donnant des combinaisons peu solubles ou même complètement insolubles, d'une couleur brune, quelquefois violacée et toujours fort intense.

Ces précipités forment évidemment l'une des matières colorantes de la réaction de Scherer.

A l'analyse, ce corps répond à la formule $C^6H^4O^6$, ainsi qu'il résulte des nombres suivants :

Combustion sur $0^{gr},389$.

Eau.....	$0^{gr},093$
Acide carbonique	$0^{gr},605$

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4O^6$.
Carbone.....	42,42	41,86
Hydrogène.....	2,66	2,32

Ce premier produit d'oxydation de l'inosite constitue donc la tétraoxyquinone de Nietzki et Benckiser (1), obtenue déjà par Lerch en 1863 (2), à l'aide des résidus de la fabrication du potassium, et décrite par cet auteur, avec une formule inexacte, sous le nom d'*acide dihydrocarboxylique*.

On sait que ce corps présente une fonction acide nettement caractérisée, et qu'il a une grande tendance à former des combinaisons bimétalliques ; j'ai dosé le baryum dans un produit obtenu en précipitant une solution de tétraoxyquinone par l'acétate de baryum, en solution légèrement

(1) *Berichte*, t. XVIII, p. 499 et 1833.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1863, p. 143.

Digitized by Google

acide, et j'ai obtenu, pour $0^{gr},104$ de sel, $0^{gr},077$ de sulfate de baryum, ce qui correspond à 43,5 pour 100 de baryum; la théorie exige 44,6 pour la formule $C^6H^2O^6Ba$.

D'après la formule attribuée à ce corps par Nietzki, la tétraoxyquinone est un tétraphénol; on a cherché à vérifier directement ce fait en l'éthérifiant. S'il est vrai que ce corps renferme quatre oxhydriles fixés sur un noyau quinonique, on doit évidemment pouvoir le combiner avec quatre molécules d'acide : c'est ce qui a lieu, en effet, et il a été facile d'obtenir ses dérivés tétrabenzoïque et tétracétique qui, à ma connaissance, n'ont pas encore été signalés.

Tétrabenzoïltétraoxyquinone $C^6O^2(CO^2.C^6H^5)^4$.

On obtient ce corps en traitant la tétraoxyquinone par le chlorure de benzoïle bouillant; après dissolution complète, il reste un liquide jaune orangé qui dépose, par refroidissement, des lamelles jaune clair du nouveau composé; on le purifie en le faisant cristalliser une seconde fois dans le chlorure de benzoïle, puis en le lavant avec de l'alcool et de l'éther.

La tétrabenzoïltétraoxyquinone est à peu près insoluble dans tous les dissolvants usuels; elle est saponifiée par les alcalis et régénère ainsi la tétraoxyquinone primitive.

On a obtenu à l'analyse des résultats qui ne peuvent laisser aucun doute sur sa constitution.

Combustion sur $0^{gr},400$.

Eau.....	$0^{gr},125$
Acide carbonique.....	$1^{gr},010$

d'où

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	68,86	69,39
Hydrogène.....	3,47	3,40

Digitized by Google

Tétraçétyltétraoxyquinone $C^6O^2(CO^2.CH^3)^4$.

L'anhydride acétique attaque aisément la tétraoxyquinone à l'ébullition : le mélange se décolore en partie et, si l'on y ajoute un excès d'eau, on voit se précipiter de fines aiguilles, extrêmement légères, soyeuses et feutrées, que l'on recueille sur un filtre, qu'on lave rapidement et qu'on fait recristalliser d'abord dans l'acétate d'éthyle, puis dans l'alcool ; on dessèche finalement à froid, sous l'exsiccateur à acide sulfurique.

Ce corps est peu stable ; jaune clair à l'état sec ou dans son eau mère, il se décompose partiellement pendant les lavages, par suite d'un commencement de saponification, et donne alors des liqueurs violettes contenant de la tétraoxyquinone. A cause de cette instabilité, il a été impossible de l'obtenir pur ; au microscope il a toujours paru mélangé avec une autre substance cristallisée en prismes plus volumineux, et dont on n'a pu le séparer entièrement.

L'analyse a donné de mauvais résultats quant au carbone (51,7 au lieu de 49,4 pour 100) ; l'hydrogène a été trouvé théorique.

Malgré ces écarts d'analyse, il est évident que ce produit est en majeure partie formé de tétracétyltétraoxyquinone ; car, si on le chauffe avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, il donne de l'acétate d'éthyle et de la tétraoxyquinone ; au contact de la potasse il devient noir vert et se change en tétraoxyquinone tétrapotassique très oxydable qui, après sursaturation par l'acide chlorhydrique, donne avec l'acétate de baryum le précipité rouge caractéristique du rhodizonate de baryum.

L'anhydride acétique, en présence du chlorure de zinc, donne avec la tétraoxyquinone un produit violet foncé, complètement insoluble, qui paraît être la tétraoxyquinone zincique ; enfin le chlorure d'acétyle et le zinc

Digitized by Google

donnent un produit de réduction, l'hexacétylhexaphénol, qu'on peut obtenir ainsi très bien cristallisé en petits rhomboèdres transparents.

La tétraoxyquinone peut, à son tour, ainsi que l'ont fait voir Nietzki et Benckiser, donner, par oxydation ou réduction, toute une série de dérivés qui se rattachent alors directement à l'inosite : c'est ainsi que, si l'on dirige un courant d'air dans le liquide alcalin qui nous a donné précédemment la tétraoxyquinone disodique, on voit peu à peu la couleur de la masse changer : le précipité, presque absolument noir au début, tend à prendre des reflets verts plus accentués, et si alors on arrête l'expérience, qu'on sature par l'acide chlorhydrique et qu'on ajoute un sel de baryum, on voit se précipiter un corps rouge vif, floconneux et amorphe, tandis qu'avant l'oxydation on obtenait un précipité brun violacé. Ce produit est le rhodizonate de baryum C^6BaO^6, dont l'aspect si caractéristique dispense évidemment de toute analyse.

Si, dans la préparation de ce corps, il reste un peu de tétraoxyquinone non oxydée, le précipité est rouge brun, mais il suffit d'aciduler un peu le liquide par l'acide chlorhydrique pour le voir prendre sa couleur normale, parce que le rhodizonate de baryum est beaucoup moins soluble dans les acides que la tétraoxyquinone barytique.

Si maintenant on laisse exposée à l'air, pendant quelques jours, une dissolution alcaline de tétraoxyquinone, ou si, pour aller plus vite, on y fait passer un courant d'air à chaud, on voit la couleur du liquide s'atténuer progressivement et devenir jaune clair; par évaporation, on obtient alors de magnifiques aiguilles, jaunes d'or, de croconate de potassium ou de sodium.

Le même corps peut être préparé plus simplement en abandonnant à l'air, après l'avoir additionné de potasse, le produit brut que l'on obtient en oxydant l'inosite par l'acide azotique.

Digitized by Google

L'analyse d'un produit obtenu de cette manière a donné les résultats suivants, qui concordent aussi bien que possible avec la formule $C^5K^2O^5 + 2H^2O$ que l'on attribue au croconate de potassium :

	gr
Matière	0,144
Après dessiccation à 110°	0,122
Après calcination avec SO^4H^2	0,098

d'où, pour 100 :

	Trouvé.	Calculé.
Eau d'hydratation	15,28	14,17
Potassium	30,50	30,71

Si, d'autre part, on projette de la tétraoxyquinone, par très petites portions à la fois, dans de l'acide nitrique concentré, en évitant toute élévation de température, il se manifeste une réaction très énergique, accompagnée d'un dégagement rapide de vapeurs rutilantes et d'une production de chaleur qui déterminerait la décomposition complète du produit, si l'on n'avait soin de refroidir constamment.

La tétraoxyquinone se transforme alors en un corps blanc, pulvérulent, peu soluble, et d'une texture cristalline au microscope; on doit le laver et le sécher à froid, en présence d'acide sulfurique. Ce produit est stable à la température ordinaire, mais il se détruit aussitôt qu'on le chauffe, même dans l'eau, en prenant une coloration jaune qui est due en partie à la formation d'acide croconique. Traité en présence de l'eau par l'acide sulfureux, il est réduit de nouveau et reproduit la tétraoxyquinone primitive.

Ces propriétés sont exactement celles de la perquinone $C^6H^{10}O^{14}$ de Nietzki et Benckiser (*acide oxycarboxylique* de Lerch); l'analyse confirme cette identification, ainsi qu'il résulte des nombres suivants :

Digitized by Google

Combustion sur $0^{gr},400$.

Eau	$0^{gr},184$
Acide carbonique	$0^{gr},343$

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	23,39	23,08
Hydrogène	5,11	5,13

Si enfin on réduit la tétraoxyquinone en la chauffant avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on la transforme en un corps blanc grisâtre, cristallisé en aiguilles fines et soyeuses, et qui correspond évidemment à l'hexaphénol $C^6H^6O^6$, que Lerch avait décrit autrefois sous le nom d'*acide trihydrocarboxylique*, et que Nietzki et Benckiser ont récemment caractérisé comme hexaoxybenzine. En chauffant ce produit avec de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc, on obtient immédiatement le dérivé hexacétylé $C^6(CO^2.CH^3)^6$ déjà décrit, et très bien cristallisé en rhomboèdres microscopiques.

En présence des alcalis et de l'air, l'hexaphénol s'oxyde immédiatement et repasse à l'état de tétraoxyquinone, d'acide rhodizonique et d'acide croconique.

Pour achever enfin l'identification de tous ces dérivés de l'inosite avec ceux de la benzine, on les a préparés synthétiquement, en suivant la méthode primitivement indiquée par Liebig, suivie plus tard par Brodie, par Nietzki et Benckiser, et qui consiste, comme on le sait, à soumettre le potassium à l'action de l'oxyde de carbone.

Cette préparation est assez délicate, et, bien que Nietzki soit revenu récemment sur ce sujet, il n'est peut-être pas inutile d'ajouter ici quelques détails complémentaires.

Le potassium, choisi autant que possible compact et non caverneux, est coupé en fragments de $0^{gr},5$ au maximum, puis lavé à la benzine pour le débarrasser de l'huile lourde dans laquelle on le conserve; on introduit alors l'un de ces fragments au fond d'un tube à combustion

Digitized by Google

horizontal, en verre vert, de $0^m,30$ à $0^m,40$ de longueur et communiquant par l'une de ses extrémités avec un appareil à oxyde de carbone; on règle la vitesse de ce gaz, qui doit être très pur et surtout parfaitement desséché, à raison de deux bulles par seconde au plus, on adapte à l'autre extrémité du tube à combustion un tube recourbé plongeant dans un verre plein de mercure, pour éviter les rentrées d'air par absorption, et l'on chauffe le métal assez fortement pour qu'il s'étale sur les parois du tube en formant un miroir; à ce moment on éloigne le feu, et l'on voit bientôt l'absorption du gaz se faire, de plus en plus rapide; en même temps, le potassium perd son éclat, et se transforme en une masse amorphe, dure et marbrée de teintes jaunes, verdâtres et brunes; peu à peu l'absorption cesse; on ouvre alors un instant le tube, on y introduit un second morceau de potassium que l'on place à la suite du premier, on referme immédiatement, on chauffe le point où se trouve le métal, de façon à l'étaler sur le verre comme précédemment, et l'on recommence jusqu'à ce que le tube soit garni dans toute sa longueur, ce qui exige environ une heure et demie et 5^{gr} à 6^{gr} de potassium.

Il se forme ainsi de l'hexaphénol potassé $C^6O^6K^6$ que l'on traite par l'alcool à 90°, dans le tube même, aussitôt après son refroidissement; quand le dégagement d'hydrogène qui se produit d'abord est calmé, on décante le liquide, on remplit de nouveau le tube avec de l'alcool à 60° environ, ce qui donne lieu à une nouvelle réaction et désagrège entièrement le produit; enfin, quand il ne se dégage plus de gaz, on décante encore et l'on délaye le résidu, qui doit être coloré en vert foncé, dans une petite quantité d'eau; on décante dans une fiole, on acidule immédiatement par l'acide chlorhydrique, ce qui détermine une effervescence d'acide carbonique, puis on porte au bain-marie, on sursature avec une solution concentrée de carbonate de sodium qui donne naissance à un précipité brun,

Digitized by Google

on ajoute environ 1^{vol} d'alcool et, après quelques minutes de séjour sur le bain-marie, on filtre. On obtient ainsi de la tétraoxyquinone disodique mélangée de rhodizonate que l'on décompose, comme on l'a dit plus haut, par l'acide chlorhydrique en présence d'alcool. Toutes ces opérations, à partir du traitement par l'eau, doivent être faites rapidement, pour éviter la suroxydation et la production de croconates solubles.

Avec du potassium bien compact, et surtout exempt des produits noirs qui l'accompagnent presque toujours, on obtient ainsi, en tétraoxyquinone cristallisée, un rendement de 10 à 15 pour 100 du poids du métal employé, soit $\frac{1}{6}$ environ de la théorie; mais si le potassium est impur, ou si le courant d'oxyde de carbone devient trop rapide, il se produit des incandescences, et alors le rendement s'abaisse jusqu'à 5 et 3 pour 100; quelquefois même il peut devenir nul : on ne recueille alors que du carbonate de potassium mélangé de charbon.

On a reproduit ainsi tous les corps décrits plus haut, et constaté leur identité absolue avec les produits d'oxydation de l'inosite.

En résumé, l'acide azotique agit sur l'inosite en la déshydrogénant, et donne, à part l'acide croconique, qui est un produit de décomposition profonde, puisqu'il ne renferme plus que 5 atomes de carbone, la série régulière des composés $C^6H^6O^6$, $C^6H^4O^6$, $C^6H^2O^6$ et enfin $C^6O^6 + 8H^2O$ qui, tous, sont sûrement aromatiques, puisque Nietzki les a transformés en benzine et en diphényle par distillation avec la poudre de zinc.

Les autres oxydants donnent des résultats moins nets : le permanganate de potassium, par exemple, paraît donner seulement, dans une dissolution neutre ou légèrement acide, de l'acide carbonique et de l'eau.

Le mélange chromique attaque facilement l'inosite à froid; mais on n'a pu caractériser, parmi les produits de

Digitized by Google

cette réaction, que l'acide carbonique et l'acide formique.

Le chlore et le brome, en présence de l'eau, ne réagissent pas à la température ordinaire; si l'on chauffe en tubes scellés, à 100°, des poids égaux de brome et d'inosite en solution concentrée, on voit peu à peu le liquide devenir jaune, puis déposer des flocons bruns; après quelques heures le brome a complètement disparu, et si alors on sature le liquide filtré par l'hydrate de baryte, on obtient un précipité brun rouge, de composition assez variable, mais qui présente après dessiccation les reflets verts des oxyquinones métalliques, et qui, par conséquent, doit être regardé comme un produit d'altération des rhodizonates que nous venons de voir se former autrement par oxydation de l'inosite.

La fusion de l'inosite avec la potasse donne surtout de l'acide oxalique, que l'on peut isoler en sursaturant le produit par l'acide sulfurique et en agitant avec de l'éther.

Cherchons maintenant à déduire de tous ces résultats la constitution probable de l'inosite.

III. — Constitution de l'inosite.

Nous venons de voir que, par l'ensemble de ses propriétés, l'inosite se comporte comme un alcool hexatomique, semblable à la mannite ou à la dulcite, mais qu'elle ne donne pas comme celles-ci, à l'oxydation, de dérivés carboxylés, d'où l'on peut conclure qu'elle ne renferme pas de groupes $CH^2.OH$. Cette déduction concorde parfaitement avec la formule de l'inosite, qui montre deux atomes d'hydrogène de moins que la mannite, et aussi avec la production de corps quinoniques, qui sont à la série de la benzine ce que sont les acétones dans la série grasse. Il résulte nécessairement de là que l'inosite est à chaîne fermée, sans chaînes latérales, circonstance que vient appuyer encore la non-existence de produits d'addi-

Digitized by Google

tion qui ne manqueraient pas, s'il y avait une double liaison dans sa molécule, de se former par l'action du brome ou de l'hydrogène naissant.

La formule de l'inosite est donc hexagonale comme celle de la benzine, ce qui explique en même temps la production de phénol sous l'influence de l'acide iodhydrique, et celle des oxyquinones par oxydation; toutefois, elle n'appartient pas à la série aromatique, puisque son noyau C^6 est relié à six atomes d'hydrogène et autant d'oxhydriles, et que, par conséquent, elle ne renferme pas de liaison multiple : elle dérive en réalité de l'hexaméthylène ou hexahydrure de benzine C^6H^{12} qui, comme on le sait, fonctionne, de même que la benzine ou l'hexane, comme un corps saturé; mais les oxhydriles peuvent être distribués autour de ce noyau de différentes manières : si la molécule est symétrique, elle doit renfermer six groupes CH. OH d'alcool secondaire ; si elle ne l'est pas, elle contient nécessairement des groupes $C(OH)^2$ et autant de CH^2 non modifiés.

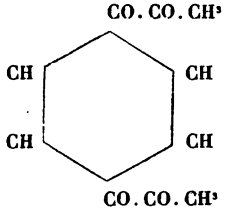
Cette dernière hypothèse paraît *a priori* peu vraisemblable, à cause du peu de stabilité qu'on attribue d'ordinaire à ces groupements dihydroxylés; cependant on connaît aujourd'hui, avec certitude, un certain nombre de corps, tels que l'hydrate de chloral, l'acide glyoxylique et l'acide mésoxalique, qui en renferment un sans être pour cela moins stables que beaucoup d'autres plus régulièrement constitués. La série des sucres en fournira sans doute plusieurs exemples encore, car l'isomérie des quatre acides saccharіques actuellement connus, et qui sont, avec une formule en C^6, à la fois biacides et tétra-alcools, ne peut guère s'expliquer qu'en admettant pour quelques-uns d'entre eux une constitution semblable à celle de l'acide mésoxalique; l'isomérie de la mannite et de la dulcite est peut-être due également à une cause analogue : il importe donc d'examiner de près, à ce point de

Digitized by Google

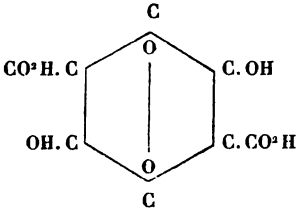
vue, la distribution des oxhydriles dans la molécule de l'inosite.

On vient de voir que le premier produit d'oxydation de l'inosite a pour formule $C^6H^4O^6$. Or, ce corps dérive immédiatement de l'acide rhodizonique $C^6H^2O^6$, de l'hexaoxybenzine $C^6H^6O^6$ ou de la perquinone $C^6H^{10}O^{14}$, que Nietzki et Benckiser ont préparés synthétiquement au moyen de l'acide nitranilique $C^6H^2O^4(AzO^2)^2$.

Celui-ci a lui-même été obtenu par nitration à froid de la diacétylhydroquinone



ou par l'action des azotites alcalins sur le chloranile $C^6O^2Cl^4$, ce qui prouve déjà qu'il renferme O^2 en relation quinonique (¹), et aussi par oxydation de l'acide dioxyquinonetéréphtalique (²)

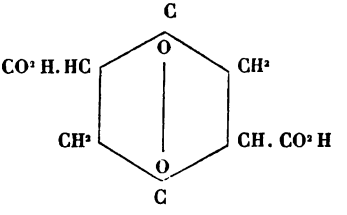


dont la constitution est établie par ses relations avec l'a-

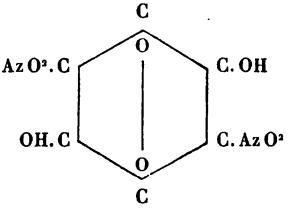
(¹) Nietzki et Benckiser, *loc. cit.*, et Nef, *Berichte*, t. XX, p. 2027.
(²) Hantzsch, *Berichte*, t. XIX, p. 2398.

Digitized by Google

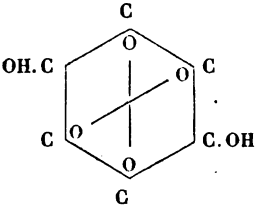
cide succinylsuccinique ou tétrahydroquinonetéréphtalique



ce qui démontre enfin que l'acide nitranilique est constitué de la même manière que l'acide chloranilique (¹) et qu'il représente la paradinitrodioxyquinone



Dès lors, l'acide rhodizonique ne peut être que la paradioxydiquinone



son produit noir de réduction la tétraoxyquinone normale, et enfin l'hexaphénol, l'hexaoxybenzine symétrique.

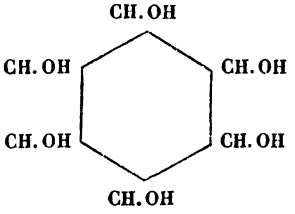
La transformation si facile de l'inosite en tétraoxyquinone permet de supposer que les positions 2, 3, 5 et 6

(¹) Lévy, *Bulletin de la Soc. Chim.*, t. XLVI, p. 27; 1886.

Digitized by Google

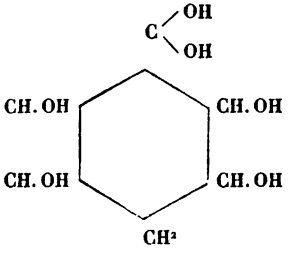
sont seulement monohydroxylées; si donc cette substance renfermait un groupe $C(OH)^2$, ce ne pourrait être qu'en 1, en opposition avec un CH^2. Nous sommes donc conduit à choisir entre les formules

(1)



et

(2)

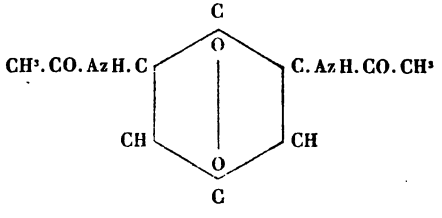


Mais, outre que la dernière ne satisfait pas à la règle de MM. Le Bel et Van't Hoff, en ce sens que les atomes de carbone placés en α et β, par rapport au groupe CH^2, sont asymétriques et par conséquent devraient donner à la molécule un pouvoir rotatoire qu'elle ne possède pas, l'inosite deviendrait, en adoptant la formule (2), un dérivé simple de la quercite, une γ-oxyquercite, et l'on devrait pouvoir transformer aisément l'inosite en quercite, ou inversement, par l'action des réducteurs ou des oxydants. Dès lors, la formule (1) est seule admissible.

Remarquons cependant que ces déductions sont subordonnées à l'hypothèse que nous avons faite implicitement, dans le cours de cette discussion, que la tétraoxyquinone dérive de l'inosite sans transposition moléculaire : or, la tétraoxyquinone provient de l'altération d'une inosite po-

Digitized by Google

lynitrée, et il n'est pas rare de voir les azotyles changer, en se déplaçant, la constitution primitive d'un corps. C'est ainsi, par exemple, que la diacétyldiamidoquinone



dérivée, soit de l'acide picrique, soit de l'hydroquinone, et dont la constitution est basée sur les formules de ces deux corps, donne, avec l'acide azotique, la dinitrodioxyquinone $C^6O^2(OH)^2(AzO^2)^2$ dont les azotyles sont en position para (1). Mais la grande stabilité de l'inosite et de ses éthers organiques, sa résistance surtout à la déshydratation, et enfin la symétrie de sa molécule établie par l'absence de tout pouvoir rotatoire, nous ramènent vers la formule (1), qui fait de l'inosite un produit d'addition de la benzine, l'hexahydroxybenzine ou encore l'hexaoxyhexaméthylène, expression à tous égards préférable, puisque nous savons que l'inosite n'a aucun caractère aromatique, et qu'elle est extrêmement voisine des polyalcools de la série grasse, tant que par une attaque trop violente on n'a pas modifié les liaisons qui unissent entre eux les six atomes de carbone de sa molécule.

Tout récemment, et après que ce travail était déjà terminé, MM. Vincent et Delachanal (2) ont signalé, dans les eaux mères d'une préparation de quercite, un produit nouveau, de même composition que l'inosite, cristallisant comme elle, mais seulement à température basse, en cristaux efflorescents, très stable, capable de fournir aussi des dé-

(1) Nietzki et Preusser, *Berichte*, t. XX, p. 797.
(2) *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1855.

Digitized by Google

rivés hexacides, donnant la réaction de Scherer avec l'acide azotique, mais fusible seulement à 340°, beaucoup moins soluble dans l'eau que l'inosite, en un mot voisin, mais différent de celle-ci. Il serait du plus haut intérêt théorique de poursuivre l'étude de cette substance, et surtout de déterminer son poids moléculaire, qui peut-être est un multiple de celui de l'inosite. S'il lui est égal, en d'autres termes, si ces deux corps sont isomères, on aurait là, il semble, un premier argument des plus sérieux en faveur de la présence possible, dans les sucres, de groupes dihydroxylés $C(OH)^2$. La non-activité de la *quercine*, admise par MM. Vincent et Delachanal, ne saurait être pour le moment invoquée contre cette manière de voir; car, dans les conditions où l'expérience a été faite, un pouvoir rotatoire égal à trois fois celui de la mannite serait resté invisible. Il y a là de nouvelles observations à faire, et des plus importantes.

On observera, d'autre part, que le manque de relations qui a été constaté entre l'inosite et les hexachlorures de benzine (1), je veux dire les deux corps connus qui répondent à la formule $C^6H^6Cl^6$, peut donner quelque indication sur la structure de ces produits, encore si mal déterminés : en effet, si l'on admet, ce qui semble assez vraisemblable, qu'ils ne représentent ni l'un ni l'autre l'hexachlorhydrine de l'inosite, il en résulte forcément que leur molécule est dissymétrique, et qu'ils renferment au moins un groupe CCl^2, très probablement deux, car on n'a jamais obtenu, à ma connaissance, au moyen de ces corps, un dérivé de la benzine plus que tétrasubstitué. On s'explique alors pourquoi l'hydrogène naissant, le zinc cuivré, par exemple, en présence de l'alcool à 80°, réduit si facilement l'hexachlorure de benzine, tandis que les métaux alcalins ou le zinc éthyle, qui sont thermique-

(1) MEUNIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. X, p. 223.

Digitized by Google

ment plus actifs, restent sans effet jusque vers 80°, ainsi que je l'ai reconnu par expérience.

Remarquons enfin, en terminant, que la connaissance de la constitution moléculaire de l'inosite jette un certain jour sur la production, dans l'organisme des végétaux, des corps aromatiques tels que l'acide salicylique, la vanilline, les tannins, le cymène, etc., qui y sont si fréquents.

Intermédiaire pour ainsi dire entre la série grasse et les corps cycliques, presque universellement répandue dans les plantes, l'inosite dérive très probablement de la mannite par oxydation, peut-être même du glucose, avec soudure des deux chaînons extrêmes, et l'on conçoit aisément que, une fois formé, et en raison de la tendance qu'il montre à passer à la série aromatique, ce corps puisse être au moins l'une des origines des dérivés benzéniques naturels.

SUR QUELQUES MÉTAUX ET MINÉRAUX PROVENANT DE L'ANTIQUE CHALDÉE;

PAR M. BERTHELOT.

En poursuivant mes études sur les origines de l'Alchimie et sur les métaux antiques, j'ai eu l'occasion d'examiner diverses matières, provenant, les unes du palais de Sargon, à Khorsabad, les autres des fouilles de Tello par M. de Sarzec. C'est grâce à l'extrême obligeance de notre confrère M. Heuzey, conservateur au musée du Louvre, que j'ai pu étudier ces échantillons, tirés des précieuses collections de notre grand Musée national. Je vais présenter les résultats de mes analyses, et j'exposerai ensuite divers documents nouveaux ou peu connus, relatifs à l'origine de l'étain employé par les anciens dans la fabrication du bronze.

Digitized by Google

Commençons par les objets provenant de Khorsabad.

Dans le cours de ses fouilles, en 1854, M. Place découvrit, sous l'une des pierres angulaires du palais de Sargon, un coffre de pierre contenant des tablettes votives, couvertes d'inscriptions cunéiformes très nettes, destinées à rappeler la fondation de l'édifice (706 avant J.-C.). D'après M. Place, ces tablettes auraient été au nombre de cinq; mais les inscriptions indiquent formellement qu'il y en avait sept, désignées nominativement. Quatre seulement de ces tablettes se trouvent aujourd'hui au musée du Louvre. Les trois autres sont perdues. Les quatre tablettes qui restent portent des inscriptions longues et détaillées. M. Oppert a publié la traduction de trois d'entre elles, dans l'ouvrage intitulé : *Ninive et l'Assyrie, par V. Place* (t. II, p. 303; 1870). Le sens en est à peu près le même pour les trois et il se rapporte à la construction du palais. D'après cette traduction, les tablettes étaient en or (*hurasi*), argent (*kaspi*), cuivre [*urudi* (1) ou *éru*]; en deux autres corps, dont les noms ont été identifiés avec le plomb (*anaki*) (2) et l'étain (*kasazatiri* ou *abar*), ce dernier plus douteux, d'après M. Oppert; enfin en deux derniers corps (*sipri* ou *zakour* et *gis-sin-gal*) portant le déterminatif des pierres employées comme matériaux de construction, et qui sont regardées comme du marbre et de

(1) Certains assyriologues traduisent les mots *urudi* et *siparu*, l'un par cuivre, l'autre par bronze. Mais cette traduction est conjecturale, n'étant pas appuyée par la production des objets correspondants; elle me semble peu probable, parce que le cuivre et les diverses variétés de bronze et de laiton étaient désignés par un nom unique : χαλκός, chez les Grecs; *æs*, chez les Latins. Les anciens ne possédaient pas la notion de nos métaux simples, élémentaires, opposés à leurs alliages.

(2) D'autres assyriologues traduisent ce mot par étain. Observons que l'étain et le plomb portent encore le même nom dans Pline, qui les distingue par les épithètes *blanc* et *noir*. Les mots κασσίτερος et *stannum* n'ont pris le sens exclusif de notre étain qu'à une époque relativement récente et qui ne paraît guère remonter, pour le mot grec, avant le temps d'Alexandre.

Digitized by Google

l'albâtre. Malheureusement, chaque tablette ne contient pas à part le nom de la matière dont elle est faite.

J'ai examiné les quatre tablettes actuellement existantes au Louvre. Elles sont rectangulaires et épaisses de plusieurs millimètres. La lame d'or est la plus petite; elle se reconnaît aisément, quoiqu'elle ait perdu son éclat. Elle pèse environ 167^{gr}. Elle a été façonnée au marteau. Le métal n'est pas allié avec un autre en proportion notable.

La lame d'argent est également pure, ou à peu près. Elle est légèrement noircie à la surface, en raison de la formation d'un sulfure, comme il arrive à l'argent exposé pendant longtemps aux agents atmosphériques. Elle pèse environ 435^{gr}. Je donne ces poids à titre de renseignements, sans préjuger la question de savoir s'ils répondaient aux valeurs relatives des métaux à l'époque de la fondation du palais. On sait que le rapport de valeur de l'or à l'argent a varié beaucoup suivant les temps et les lieux.

La lame réputée de cuivre est profondément altérée et en partie exfoliée par l'oxydation. Elle pèse, dans son état présent, environ 952^{gr}. Ceci, joint à la densité du métal, moindre que celle de l'or et de l'argent, suffit pour montrer que les dimensions en sont beaucoup plus considérables que celles des deux autres. La couleur en est rouge foncé, déterminée surtout par la présence du protoxyde de cuivre. Cependant ce n'est pas du cuivre pur, mais du bronze. En effet, un échantillon prélevé à la lime sur les bords renfermait, d'après l'analyse :

Étain.....	10,04
Cuivre.....	85,25
Oxygène, etc.....	4,71
	100,00

Il n'y a ni plomb, ni zinc, ou autre métal en quantité notable. La proportion de l'étain répond à celle d'un bronze jaune d'or; mais la présence du protoxyde de cuivre

Digitized by Google

a altéré la couleur. Cette composition se retrouve d'ailleurs dans un grand nombre de bronzes antiques. Je citerai seulement un miroir égyptien, datant du XVIIe ou du XVIIIe siècle avant notre ère, et que j'ai analysé autrefois pour M. Mariette. Il renfermait 9 parties d'étain et 91 de cuivre.

La quatrième tablette est la plus intéressante de toutes, à cause de sa composition. Elle pèse environ 185^gr^. Elle est constituée par une matière d'un blanc éclatant, opaque, compacte, dure, taillée et polie avec soin. Elle a été réputée jusqu'ici formée par un oxyde métallique et désignée même à l'origine sous le nom de *tablette d'antimoine,* d'autres disent *d'étain;* d'après l'opinion qu'elle aurait été fabriquée autrefois avec un métal que le temps aurait peu à peu oxydé. Cependant, ni l'antimoine ni l'étain ne possèdent la propriété de s'altérer de cette façon, surtout lorsqu'ils sont contenus dans un coffre de pierre. Tout au plus le plomb ou le zinc sont-ils susceptibles de se changer en oxyde, ou en carbonate, dans un milieu humide; mais alors ils se désagrègent et tombent en poussière, tandis que la tablette est parfaitement compacte et couverte d'une inscription très fine et d'une extrême netteté. Sa nature réelle constituait donc une véritable énigme.

Pour l'examiner de plus près, nous avons d'abord pratiqué avec précaution un sondage, et constaté qu'il n'existait pas de feuille de métal centrale dans l'épaisseur de la tablette. L'analyse chimique a indiqué ensuite que la matière de la tablette est du carbonate de magnésie pur et cristallisé, substance bien plus résistante aux acides étendus et aux agents atmosphériques que le carbonate de chaux. Le poli de cette tablette paraît avoir été complété à l'aide d'une trace presque insensible de matière grasse, laquelle se manifeste par calcination.

Observons ici que notre magnésie et ses sels étaient

Digitized by Google

inconnus dans l'antiquité et au moyen âge, le nom de magnésie ayant eu autrefois des sens très différents, multiples d'ailleurs.

Dans Pline, le mot *magnésie* désigne divers minéraux noirs, blancs ou roux, provenant des villes et provinces du même nom : en particulier la pierre d'aimant ou pierre magnétique (qui en a conservé la dénomination); un minéral qui paraît être notre oxyde de manganèse (autre transformation du même nom); enfin les pyrites de fer, de cuivre, peut-être d'étain et de plomb. Par extension, le nom de magnésie fut ensuite appliqué aux produits successifs : oxydes et même alliages, provenant du grillage et du traitement de ces diverses pyrites.

Le sens du mot a changé encore chez les alchimistes, qui l'ont étendu à certains alliages et amalgames, parfois argentifères. C'est seulement vers le XVIIIe siècle qu'il a été donné aux mélanges de sulfate et de carbonate de chaux, renfermant souvent des sels de magnésie; et finalement au carbonate précipité du sel d'Epsom : dernière attribution qui a conduit le mot *magnésie* à sa signification actuelle.

Quoi qu'il en soit, le carbonate de magnésie pur et cristallisé est un minéral fort rare, que Haüy ne connaissait pas encore au commencement de ce siècle. Son association intime avec le carbonate de chaux engendre la *dolomie,* roche, au contraire, fort répandue. On rencontre surtout le carbonate de magnésie proprement dit, en veines intercalées dans les schistes talqueux, serpentines et autres silicates magnésiens; il résulte de la décomposition lente de ces schistes par les agents naturels. La matière de la tablette du palais de Sargon renferme en effet quelques traces de silice, qui trahissent la même origine.

Le choix d'un minéral aussi exceptionnel, pour fabriquer une tablette sacrée, n'a pas dû être fait au hasard : il répondait sans doute à quelque idée religieuse particulière.

Digitized by Google

En tout cas, il prouve que les Assyriens connaissaient le carbonate de magnésie comme une substance propre. A quel mot répondait réellement cette tablette dans l'inscription, où elle paraît figurer sous l'un des noms réputés jusqu'ici métalliques? Malgré l'absence d'une dénomination spéciale sur cette tablette, M. Oppert a bien voulu me dire qu'elle était désignée par le mot *a-bar,* pris auparavant pour celui de l'étain (d'autres disaient plomb).

Il m'a semblé utile, pour tâcher d'obtenir quelque lumière nouvelle à cet égard, d'analyser la matière même avec laquelle sont construits les grands taureaux du musée du Louvre et de rechercher surtout si elle contiendrait de la dolomie. Mais j'ai vérifié que c'est du carbonate de chaux cristallisé, présentant la constitution physique soit du marbre, soit plutôt de cette variété de calcaire, confondue autrefois sous le nom d'albâtre avec le sulfate de chaux anhydre. Il ne m'appartient pas de discuter davantage la question philologique de la vraie dénomination de ces matières.

Pendant que j'étudiais les tablettes de Khorsabad, M. Heuzey appela mon attention sur certains objets métalliques, provenant des fouilles faites à Tello par M. de Sarzec : c'étaient un fragment d'un vase et une figurine votive.

Le fragment représente une portion d'un cordon circulaire cylindrique, de 7^{mm} à 8^{mm} de diamètre, qui formait l'orifice d'un vase moulé, préparé par fusion et coulage. On voit encore une partie de la gorge qui séparait ce cordon du corps du vase proprement dit. La forme en est très simple et sans aucuns linéaments délicats, ni inscription. La surface est couverte d'une très légère patine, d'un noir jaunâtre. La masse est formée par un métal brillant, noir, dont la cassure présente des cristaux volumineux et miroitants. La matière même est très dure, mais fragile. D'après l'analyse, elle est constituée par de

Digitized by Google

l'antimoine métallique, sensiblement pur et ne renfermant à dose notable ni cuivre, ni plomb, ni bismuth, ni zinc, mais seulement quelques traces de fer. La patine paraît être un oxysulfure, formé par l'action des traces d'hydrogène sulfuré qui existent dans l'atmosphère.

L'existence d'un fragment brisé de vase moulé en antimoine pur a quelque chose de singulier; car l'industrie actuelle n'emploie pas ce métal pur à un semblable usage, quoiqu'elle se serve fréquemment de ses alliages, et je n'ai vu aucun autre exemple analogue dans les ustensiles, soit du temps présent, soit des temps passés.

Cependant on m'avait affirmé que les Japonais le mettent en usage dans leurs fabrications et l'on m'a même remis un petit dauphin ailé, réputé constitué par de l'antimoine. Mais l'analyse exacte de ce dauphin a montré qu'il contenait du zinc et divers métaux associés (étain, bismuth, fer), loin d'être formé par l'antimoine pur. Si l'antimoine pur a été réellement employé par les Japonais, ce dont je doute, il y aurait là un rapprochement singulier avec les antiques industries chaldéennes.

C'est d'ailleurs une circonstance extrêmement curieuse que la trouvaille authentique d'un tel fragment travaillé d'antimoine, faite à Tello, lieu demeuré inhabité depuis le temps des Parthes, et qui renferme les débris de la plus vieille civilisation chaldéenne. L'antimoine, en effet, est réputé ne pas avoir été connu des anciens et avoir été découvert seulement vers le XVe siècle.

Cependant on doit observer que les anciens connaissaient parfaitement notre sulfure d'antimoine, minéral naturel auquel ils donnaient le nom de *stibium* ou *stimmi* et qu'ils employaient à de nombreux usages, particulièrement en Médecine. Il existe même dans Dioscoride un passage reproduit par Pline et dont je crois pouvoir conclure que l'antimoine métallique avait déjà été obtenu à cette époque. On lit en effet dans Dioscoride (*Matière*

Digitized by Google

médicale, Liv. V, Ch. XCIX) : « On brûle ce minéral en » le posant sur des charbons et en soufflant jusqu'à in- « candescence; si l'on prolonge le grillage, il se change » en plomb (μολυβδοῦται). » Pline dit de même (*Histoire naturelle*, Liv. XXXIII, Chap. XXXIV): » Il faut surtout » le griller avec précaution, pour ne pas le changer en » plomb (*ne plumbum fiat*). » On lit encore dans le Lexique alchimique grec antérieur au XIe siècle : « Notre plomb se prépare avec les deux antimoines et la litharge. »

Ces observations répondent à des phénomènes bien connus des chimistes. En effet, le grillage ménagé du sulfure d'antimoine, surtout en présence du charbon, peut aisément le ramener à l'état d'antimoine fusible et métallique, substance que Pline et ses contemporains confondaient, au même titre que tous les métaux noirs et facilement fusibles avec le plomb. L'existence du vase de Tello prouve que l'on avait également en Mésopotamie, et dès une époque probablement beaucoup plus ancienne, essayé de préparer des vases moulés avec cette prétendue variété de plomb, moins altérable que le plomb ordinaire.

Depuis la première publication de ces analyses, j'ai reçu une lettre de M. R. Virchow, qui m'annonce avoir imprimé dans le *Bulletin de la Société anthropologique de Berlin* (1), une Note sur de petits ornements en antimoine, trouvés dans une ancienne nécropole transcaucasienne (Redkin-Lager), datant probablement du temps de la première introduction du fer. C'est là un autre exemple de l'antique connaissance de l'antimoine.

La figurine métallique votive de Tello donne lieu à des observations non moins intéressantes. Elle représente un personnage divin, agenouillé, tenant une sorte de pointe

(1) *Verhandlungen der Berliner Anthropologischen Gesellschaft,* Sitzung vom 19. Januar 1884. Les dessins sont aux pages 129 et 130.

Digitized by Google

ou cône métallique. Elle porte le nom gravé de Goudéah, c'est-à-dire qu'elle répond à l'époque la plus ancienne à laquelle appartiennent les objets trouvés jusqu'ici en Mésopotamie. M. Oppert lui attribuerait une antiquité de quatre mille ans avant notre ère. Nous nous trouvons ainsi reportés aux temps les plus reculés de la métallurgie historique (1). Cette figurine est recouverte d'une épaisse patine verte. Au-dessous de la patine se trouve une couche rouge, constituée par le métal, profondément altéré et oxydé dans la majeure partie de son épaisseur. Puis vient un noyau métallique rouge, qui offre l'apparence et la ténacité du cuivre proprement dit : c'est le dernier reste du métal primitif, progressivement détruit par les actions naturelles. J'ai analysé ces différentes parties.

La patine verte superficielle est un mélange de carbonate de cuivre et d'oxychlorure de cuivre hydraté. Ce dernier composé est bien connu des minéralogistes sous le nom d'*atakamite*. Il résulte de l'altération du métal par les eaux saumâtres, avec lesquelles la figurine s'est trouvée en contact pendant la suite des temps.

La couche moyenne est du protoxyde de cuivre à peu près pur, ne renfermant ni étain, ni antimoine, ni plomb ou métal analogue, ni zinc, à dose notable; elle résulte d'une altération lente du cuivre métallique.

Enfin le noyau est constitué par du cuivre métallique.

L'absence de tout métal autre que le cuivre dans cette figurine mérite d'être notée; car les objets de ce genre sont d'ordinaire fabriqués avec du bronze, alliage d'étain et de cuivre, plus dur et plus facile à travailler que ses composants. L'absence même de l'étain dans le cuivre de Tello pourrait offrir une signification historique toute particulière. En effet, l'étain est bien moins répandu que

(1) La figurine est dessinée dans l'Ouvrage intitulé : *Découvertes en Chaldée*, par E. de Sarzec (Pl. 28, *fig.* 3 et 4).

Digitized by Google

le cuivre à la surface de la terre et son transport a toujours été, dans l'antiquité comme de nos jours, l'objet d'un commerce spécial. En Asie notamment, on n'avait, jusqu'à ces derniers temps, signalé d'autres gîtes d'étain un peu abondants que ceux des îles de la Sonde et des provinces méridionales de la Chine. Le transport de cet étain vers l'Asie occidentale se faisait autrefois par mer, jusqu'au golfe Persique et à la mer Rouge, au moyen d'une navigation longue et pénible; et il était transmis de là jusque sur les côtes de la Méditerranée, où il venait faire concurrence à l'étain des îles anglaises (îles Cassitérides), transporté soit à travers la Gaule, soit par le détroit de Gadès; ainsi qu'à celui des gîtes moins abondants de la Gaule centrale (1), où l'étamage du cuivre fut d'abord pratiqué (2); enfin à l'étain des gîtes de la Thrace, peut-être aussi à ceux de la Saxe et de la Bohême, et autres provenances locales répondant à des gîtes peu abondants (3), mais dont la connaissance par les anciens est incertaine. L'importance de ces gîtes locaux a été spécialement discutée dans l'ouvrage de M. A.-B. Meyer sur des fouilles en Carinthie, intitulé: *Gurina in Obergailthales* (*Kärnthen*), 1885 (p. 65 et suivantes), ouvrage que l'auteur a bien voulu m'adresser. Elle mérite d'autant plus notre attention que des voyages aussi longs et aussi pénibles, des navigations si difficiles n'ont dû s'établir qu'après bien des siècles de civilisation. Les Phéniciens, venus autrefois des bords du golfe Persique à ceux de la Méditerranée, paraissent avoir été les premiers promoteurs de cette navigation, du

(1) Strabon le signale aussi en Lusitanie (Liv. III, Chap. II, 8).

(2) Pline, *H. N.*, Liv. XXXIV, 48.

(3) Quelques auteurs ont supposé qu'il avait dû exister autrefois des minerais d'étain dans l'Ibérie du Caucase. Mais les géologues n'en ont jamais trouvé jusqu'ici dans cette région. *Voir* sur cette question : *Recherches anthropologiques dans le Caucase*, par E. Chantre, t. I, p. 81, 1885, et *Age du bronze*, t. II, p. 305.

Digitized by Google

moins en Occident. (STRABON, Liv. III, Chap. V, 11.)

En fait, j'ai eu connaissance récemment de deux documents qui sont de nature à fixer une origine moins lointaine à l'étain des bronzes de l'Assyrie et de l'Égypte. En effet, d'après une Note publiée par M. G. Bapst, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Inscriptions* (1886), un voyageur russe, M. Ogorodnikoff, aurait appris des habitants de Meched qu'il existait, à 120^{km} de cette ville et dans divers points du Khorassan (1), des mines d'étain actuellement en exploitation. Ces renseignements sont regardés par l'auteur comme sujets à caution, en raison de l'incertitude de témoignages purement oraux et fournis par des Tatars.

Cependant, circonstance remarquable, ils se trouvent en certain accord avec un passage de Strabon, que m'a indiqué M. P. Tannery. Strabon signale en effet (Liv. XV, Chap. II, 10) des mines d'étain dans la Drangiane, région qui répond au sud du Khorassan, au-dessous d'Hérat, vers les limites occidentales de notre Afghanistan. Mais le transport de l'étain de ce point jusqu'à la Chaldée aurait encore exigé un voyage par terre, de longue durée, à travers des régions où les modernes eux-mêmes ne parviennent que bien difficilement. A la vérité, les métaux usuels et leurs alliages semblent avoir été transportés autrefois à travers le monde par des fondeurs nomades, analogues aux Tziganes, et qui passaient partout.

La principale difficulté que l'on puisse objecter à ces petits gîtes et à ces transports industriels d'étain, c'est l'abondance et la diffusion universelle des armes de bronze, pendant de longs siècles. Les hypothèses précédentes ne semblent pas répondre aux besoins d'une fabrication aussi prolongée, aussi générale et aussi considé-

(1) L'existence de mines d'étain au Khorassan a été signalée par von Baer (*Archiv für Anthropologie*, t. IX, 1876).

Digitized by Google

rable. Pour y satisfaire, il a dû exister des transports réguliers de masses d'étain, venant de mines abondantes et inépuisables.

Si l'étain est rare dans le monde, il n'en est pas de même du cuivre. Les minerais de cuivre se trouvent sur un grand nombre de points. Les mines du Sinaï, pour ne pas en citer de plus lointaines, sont célèbres dans la vieille Égypte. L'extraction du cuivre métallique à l'aide de ses minerais est d'ailleurs facile.

En raison de ces circonstances, plusieurs archéologues ont supposé qu'un âge du cuivre pur, c'est-à-dire un âge où l'on fabriquait avec ce métal les armes et les ustensiles, avait dû précéder l'âge du bronze. Le bronze, plus dur et plus résistant, aurait ensuite remplacé le cuivre dès qu'il fut découvert. Pour juger de cette hypothèse et pour établir la date à laquelle ont commencé ces transports lointains et cette vieille navigation, il serait nécessaire de posséder l'analyse des objets les plus anciens qui aient une date certaine, parmi les débris de l'antiquité venus jusqu'à nous. Or le bronze à base d'étain existait déjà en Égypte, près de deux mille ans avant notre ère, d'après les analyses de ce genre (*voir* p. 132).

L'analyse de la figurine de Tello semble indiquer, au contraire, que l'étain n'était pas encore connu à l'époque reculée de la fabrication de cet objet; l'étain n'arrivant pas alors jusqu'au golfe Persique.

Ce n'est là d'ailleurs qu'une induction, quelque circonstance religieuse ou autre ayant pu déterminer l'emploi exclusif du cuivre dans cette figurine : il faudrait examiner des objets plus nombreux et plus variés pour arriver à cet égard à une certitude. Mais il m'a paru intéressant de signaler les problèmes d'ordre général soulevés par l'analyse des métaux de Tello.

Digitized by Google

SUR LE CUIVRE DES ANCIENS;

PAR M. BERTHELOT.

Le cuivre et le bronze sont désignés chez les anciens par un mot unique : *æs,* chez les Latins; χαλκός, chez les Grecs, mot que l'on a souvent traduit par airain. Le mot *æs,* ainsi que le mot χαλκός, était employé pour représenter à la fois le cuivre pur et les alliages très divers qu'il forme par son association avec l'étain, le zinc, le plomb, le nickel, l'arsenic et divers autres métaux; c'est-à-dire les bronzes et les laitons des modernes. Le mot *cuivre,* même de nos jours, est parfois usité dans un sens aussi compréhensif : cuivre rouge, cuivre jaune, cuivre blanc, etc.; tandis que le mot *airain,* dans la langue de nos orfèvres, a fini par désigner un alliage particulier, formé de 9 parties de cuivre et 3 de zinc. Mais le sens ancien du mot *airain* était synonyme de celui du cuivre.

Le nom même du cuivre vient d'une épithète appliquée à l'airain de Chypre (Κύπριος); notre cuivre pur n'était pas désigné par un mot unique chez les anciens peuples, pas plus chez les Orientaux que chez les Grecs ou chez les Romains, du moins jusqu'au IIIe siècle de notre ère, époque où apparaît le mot *cuprum.*

Insistons sur ce point que ni les Grecs, ni les anciens Romains n'ont employé deux mots distincts et spécifiques pour le cuivre et le bronze, et que l'on ne doit pas chercher deux noms de ce genre chez les vieux Orientaux. Le mot *æs,* airain, s'appliquait indifféremment au cuivre et à ses alliages avec l'étain, le plomb, le zinc. Pour bien comprendre les textes anciens, il convient d'écarter de notre esprit les définitions précises, acquises par la chimie de notre temps; car les corps simples n'ont, à première vue, aucun caractère spécifique qui les distingue de leurs composés. Personne dans l'antiquité n'a regardé le cuivre

Digitized by Google

rouge comme un élément qu'il fallût isoler, avant de l'associer aux autres. Les anciens, je le répète, n'ont pas conçu ces alliages comme nous, en les ramenant à l'association de deux ou trois métaux élémentaires, tels que notre cuivre, notre étain, notre plomb, métaux élémentaires que nous fondons ensemble pour obtenir les bronzes et les laitons. Mais ils opéraient surtout sur les minerais de ces métaux, plus ou moins purs, minerais appelés *cadmies* ou *chalcitis;* ils les mélangeaient, avant d'opérer la fabrication et la fonte du métal proprement dit; parfois, quoique plus rarement, ils unissaient entre eux les alliages et métaux obtenus du premier jet.

Tout métal et alliage rouge ou jaune, altérable au feu, s'appelait χαλκός ou *æs;* tout métal et alliage blanc fusible, altérable au feu, s'appelait à l'origine *plomb*. Plus tard on distingua deux variétés de plomb : le plomb noir, qui comprenait notre plomb et, plus rarement, notre antimoine, etc.; et le plomb blanc, qui comprenait notre étain et certains alliages de plomb et d'argent.

Quant au χαλκός ou *æs,* on en distinguait les variétés d'après le lieu de provenance (1) : cuivre de Délos, d'Egine, de Chypre, de Syracuse, de Cordoue; ou d'après le nom du propriétaire de la mine : cuivre Sallustien, Marien, Livien, sans que l'on attachât à l'une de ces variétés le caractère d'un métal plus simple, plus élémentaire que les autres.

Le *claudianos* des alchimistes était probablement un alliage analogue, tirant son nom du latin *Claudius*.

Les seules distinctions précises dans les auteurs anciens sont celles de l'orichalque et de l'airain de Corinthe.

L'orichalque, mot dont l'étymologie est inconnue, est regardé par Hésiode et par Platon comme un métal précieux (2). D'après Pline, sa découverte fit tomber le cuivre

(1) PLINE, *Hist. nat.*, L. XXXIV.
(2) *Origines de l'Alchimie*, p. 226.

Digitized by Google

de Chypre en discrédit ; mais le minerai qui le fournissait s'épuisa. Le cuivre Marien en approchait, et il était employé de préférence pour les monnaies les plus chères, telles que les sesterces et les doubles as, le cuivre de Chypre étant réservé pour les monnaies plus viles, telles que les as. On voit ailleurs que la valeur de l'orichalque a été double à une certaine époque de celle du cuivre ordinaire : c'était sans doute quelque bronze plus beau et plus résistant.

L'airain de Corinthe était un alliage du χαλκός avec l'argent et l'or. On distinguait trois variétés : la blanche, où l'argent dominait ; la jaune, où l'or dominait ; et une troisième, formée à parties égales avec les trois métaux ; il y avait encore une variété de couleur hépatique.

SUR LA CONNAISSANCE ANCIENNE DES COMPOSÉS DU COBALT ET DU COBALT MÉTALLIQUE ;

PAR M. BERTHELOT.

Le cobalt est réputé un élément découvert par les modernes et dont la connaissance est due à Brandt, qui a préparé ce métal au siècle dernier (1742). Cependant H. Davy a constaté l'existence du cobalt dans divers verres bleus, grecs et romains. M. Clemmer en a reconnu également dans l'analyse de perles égyptiennes.

J'ai trouvé dans le *Lexicon Alchemiæ Rulandi*, Ouvrage in-8°, imprimé à Francfort en 1612, et d'une grande valeur scientifique pour le temps, une indication qui me paraît s'appliquer au cobalt métallique.

La véritable étymologie de ce mot semble aussi s'y trouver. Rappelons d'abord que le nom du cobalt est tiré de celui de son minerai, arséniosulfure métallique, appelé au moyen âge *cobolt* ou *cobalt*. On a expliqué ce nom, en le tirant de celui des démons ou lutins souterrains qui

Digitized by Google

induisaient les mineurs en erreur, d'après les croyances populaires. De même les opérateurs qui cherchaient à en retirer du cuivre auraient été déçus dans leurs tentatives. Cette explication est subtile. Rulandus en donne une autre (p. 158) : « *Cobatiorum fumus ist kobolt* », c'est-à-dire le cobolt est la même chose que la fumée des cobatia. Or la fumée des cobatia est citée, d'après le vieil Hermès, dans Olympiodore, auteur alexandrin du ve siècle.

Ce mot est traduit dans le Lexique alchimique qui se trouve en tête des manuscrits grecs, par : vapeurs de l'arsenic. Nous sommes donc ramenés aux composés arsénicaux et à une étymologie gréco-égyptienne pour le mot *cobalt*.

Quant au métal même, voici la traduction de la phrase latine de Rulandus (p. 271) : « Kobolt, ou kobalt, ou collet est une matière métallique de teinte plus foncée que le plomb et le fer, et même un peu grisâtre, n'ayant pas d'éclat métallique; cependant on peut la fondre et la laminer, etc. C'est aussi une cadmie fossile, d'où l'on tire un airain employé en médecine .» Le métal et son minerai portent le même nom. Puis la phrase latine est répétée en allemand, avec ces mots, applicables au minerai : « C'est un soufre susceptible d'être réduit en fumée, et dont la fumée entraîne le bon airain. » Il me paraît résulter de cette phrase que les alchimistes du moyen âge connaissaient le régule de cobalt, plus ou moins pur. Ce n'est pas surprenant, car ils opéraient des grillages et des fontes analogues aux nôtres, et toutes les fois qu'ils ont eu en main les mêmes minerais, ils ont dû obtenir les mêmes métaux. C'est ce que j'ai montré plus haut pour l'antimoine. Mais ils ne savaient pas établir entre les métaux ces distinctions précises que les idées modernes sur la constitution des corps ont définies.

Digitized by Google

FIGURES DES APPAREILS DES ALCHIMISTES GRECS (1);

PAR M. BERTHELOT.

Les manuscrits alchimiques grecs renferment un certain nombre de figures d'appareils, destinés à faire comprendre les descriptions du texte. Ces figures offrent un grand intérêt. Quelques-unes ont varié dans la suite des temps; sans doute parce que les expérimentateurs qui se servaient de ces traités en ont modifié les figures, suivant leurs pratiques actuelles. Le tout forme, avec les figures de fourneaux et appareils d'une époque plus récente, tels qu'ils sont reproduits dans la *Bibliotheca Chemica* de Manget, un ensemble très important pour l'histoire de la Chimie. Je me bornerai à étudier les plus vieux de ces appareils; car ce serait s'engager dans une étude trop vaste et trop compliquée que d'en discuter la suite et la filiation jusqu'aux temps modernes; il serait d'ailleurs nécessaire de rechercher les intermédiaires chez les Arabes et les auteurs latins du moyen âge.

Les figures symboliques mériteraient à cet égard une attention particulière, par leur corrélation avec certains textes de Zosime, dans son Traité *Sur la Vertu*, etc. Je citerai, par exemple, de très beaux dessins coloriés, contenus dans le manuscrit latin 7147 de la Bibliothèque nationale de Paris, représentant les métaux et les divers corps, sous l'image d'hommes et de rois, renfermés au

(1) Extrait de la COLLECTION DES ALCHIMISTES GRECS, publiée sous la direction de M. Berthelot, et dont la première Livraison (introduction, texte et traduction; in-4°), entièrement imprimée, paraîtra prochainement, chez Steinheil. — *Voir*, dans le présent Recueil, *Sur les notations alchimiques* (avec planches), 6e Série, t. IV, p. 370-400; 1885. — *Chimie des Égyptiens* (*Papyrus de Leide*), 6e Série, t. VIII, p. 5-65; 1886.

Digitized by Google

sein des fioles où se passent les opérations (fol. 80, 81 et suivants). Dans la *Bibl. Chemica* de Manget, on voit aussi des figures du même genre (t. I, p. 938, *Pl. II, VIII, XI, XIII*, etc. Genève, 1702). Il y a là une tradition mystique, qui remonte très haut et sans doute jusqu'au symbolisme des vieilles divinités planétaires, assimilées autrefois aux métaux.

Mais ce côté du sujet est moins intéressant pour notre science chimique que la connaissance positive des appareils eux-mêmes. En ce qui touche ceux-ci, je ne veux pas sortir aujourd'hui de l'étude des alchimistes grecs. J'ai relevé tous les dessins qui se trouvent dans le manuscrit de Saint-Marc (XIe siècle), dans le manuscrit 2325 de la Bibliothèque nationale (XIIIe siècle), et dans le manuscrit 2327 (XVe siècle), ainsi que dans les manuscrits 2249, 2250 à 2252, 2275, 2329, de la même Bibliothèque; enfin dans les deux manuscrits alchimiques grecs de Leide et dans le manuscrit grec principal du Vatican. J'ai fait exécuter des photogravures de ceux de Paris et de celui de Venise, afin d'éviter toute incertitude d'interprétation. Ce sont ces figures qui vont être transcrites ici, d'après des photogravures reproduisant pour la plupart les manuscrits directement. Pour quelques-unes seulement, on a dû faire des décalques.

Figures du manuscrit de Saint-Marc.

Je donnerai d'abord les figures les plus anciennes, celles du manuscrit de Saint-Marc, savoir :

La Chrysopée de Cléopâtre, formée de plusieurs parties corrélatives les unes des autres, les unes d'ordre pratique, et les autres d'ordre mystique ou magique : c'est la *fig.* 1.

La *fig.* 2 en est l'imitation grossière (partielle), tirée du manuscrit 2325;

Digitized by Google

Et la *fig.* 3, tirée du manuscrit 2327, dérive du même type, avec des variantes considérables et caractéristiques.

Les *fig.* 4 et 4 *bis* reproduisent l'alambic à deux récipients (*dibicos*), déjà dessiné dans les précédentes, mais avec diverses variantes.

La *fig.* 5 est celle de l'alambic à trois récipients (*tribicos*).

La *fig.* 6 représente un appareil distillatoire, sans dôme ou condensateur supérieur, et muni d'un seul récipient.

La *fig.* 7 est celle du tribicos, d'après le manuscrit 2325.

La *fig.* 8 a l'apparence d'une chaudière distillatoire.

La *fig.* 9, à peine ébauchée, semble le chapiteau d'un appareil analogue.

Les *fig.* 10 et 11 sont des appareils à digestion, en forme de cylindres.

La *fig.* 12 est un bain-marie à kérotakis (palette pour amollir les métaux).

La *fig.* 13 en est la reproduction, d'après le manuscrit 2325.

La *fig.* 14 est un autre bain-marie avec kérotakis.

Les *fig.* 15, 16, 17 reproduisent des variantes et détails des appareils précédents.

Le manuscrit de Saint-Marc ne renferme pas seulement des figures d'appareils, mais aussi divers dessins mystiques ou magiques, comme la Chrysopée de Cléopâtre en a déjà fourni l'exemple.

Ce sont :

Fig. 18, la formule de l'Écrevisse (ou du Scorpion), qui semble résumer une transmutation.

Deux alphabets magiques ou cryptographiques.

Le Labyrinthe de Salomon, dessin cabalistique d'une écriture plus moderne.

Je n'ai pas cru utile de donner ici ces alphabets et cette dernière figure.

Digitized by Google

La *fig.* 19 représente un symbole en forme de cœur renversé, contenant le signe de l'or, du mercure, etc., rapprochés comme dans une sorte de formule chimique moderne.

La plupart de ces figures du manuscrit de Saint-Marc ont été recopiées dans le manuscrit 2249 de la Bibliothèque nationale de Paris; dans le manuscrit Voss, de Leide, dans le principal manuscrit du Vatican et dans divers autres. Quelques-unes ont été imitées plus ou moins fidèlement, d'après les manuscrits 2249 et autres, dans l'*Histoire de la Chimie* de Hœfer et dans les *Beiträge* de H. Kopp.

Il m'a paru intéressant de donner les types originaux complets et absolument précis de toutes ces figures, tels qu'ils ont été dessinés à la fin du xe ou au commencement du xie siècle; sans nul doute d'après une tradition beaucoup plus vieille. En effet, elles répondent exactement aux descriptions de Zosime, de Synésius et d'Olympiodore l'alchimiste, auteurs des iiie, ive et ve siècles de notre ère, et elles remontent vraisemblablement jusqu'aux traités antérieurs de Cléopâtre et de Marie la Juive, citées expressément dans Zosime. Je rassemblerai donc toutes ces figures ici.

Le manuscrit 2327 (de Paris) a été écrit en 1478, quatre ou cinq siècles après le manuscrit de Saint-Marc; les figures des mêmes appareils y reparaissent, mais profondément modifiées; elles ne répondent plus exactement au texte, mais sans doute à des pratiques postérieures.

Le manuscrit 2325 (de Paris; xiiie siècle) reproduit au contraire les formes des appareils du manuscrit de Saint-Marc, quoique avec des variantes importantes.

Figures du manuscrit 2327.

Dans le manuscrit 2327, on trouve deux grandes figures du serpent Ouroboros, variantes développées de celle de

Digitized by Google

la Chrysopée de Cléopâtre. Il suffira d'en donner une seule : c'est la *fig.* 20.

La *fig.* 21 reproduit le signe d'Hermès, grossièrement dessiné, d'après le même manuscrit.

La *fig.* 22 est celle de quatre images géométriques, d'après les manuscrits 2325 et 2327.

La *fig.* 23 est un dessin mystique, tiré du manuscrit 2327.

La *fig.* 24, tirée du manuscrit 2325, reproduit le même dessin. Ce dessin singulier semble une variante du symbole cordiforme de la *fig.* 19 et reproduit certaines apparences et liaisons, pareilles à nos figures atomiques modernes.

Les figures qui suivent représentent des appareils ; elles sont tirées des manuscrits 2325 et 2327, mais dessinées d'une façon bien plus grossière que dans le manuscrit de Saint-Marc.

Ainsi la *fig.* 25 comprend l'alambic à trois récipients (tribicos de la *fig.* 17) ; plus un alambic à un seul récipient, et des vases à digestion.

La *fig.* 26 reproduit quelques variantes de la précédente.

La *fig.* 27 est tirée du manuscrit Ru. 6 de Leide : c'est un vase à digestion et à sublimation, correspondant à l'un de ceux des *fig.* 25 et 26.

La *fig.* 28, tirée de la *Bibliotheca Chemica* de Manget, est l'aludel décrit dans Geber ; instrument qui répond de très près aux *fig.* 26 et 27 et en donne l'interprétation.

La *fig.* 29 représente un petit alambic, tiré du manuscrit 2327.

La *fig.* 30, l'alambic de Synésius, d'après le même manuscrit.

La *fig.* 31, le même alambic de Synésius, d'après le manuscrit 2325.

La *fig.* 32 est une simple fiole, tirée du manuscrit 2327.

Digitized by Google

La *fig.* 33, un alambic avec appendice à 6 pointes (2327).

Figures du manuscrit 2325.

Énumérons spécialement les figures du manuscrit 2325, figures dont plusieurs viennent d'être transcrites. On y trouve :

L'alambic de Synésius, qui forme la *fig.* 31.

Le dessin mystique de la troisième Leçon de Stéphanus (fol. 46, verso); représenté *fig.* 24.

On y voit aussi les quatre dessins géométriques (fol. 3) de la *fig.* 22;

Ainsi que (fol. 83) la formule de l'Écrevisse de la *fig.* 18.

Puis vient un alambic à une pointe, avec deux petits appareils à *fixation* (1), dessinés dans la *fig.* 2, qui correspond à la *fig.* 1 de Saint-Marc.

Citons encore le tribicos, dont nous avons reproduit les variantes (*fig.* 7, 25 et 26) : le tout répond à la *fig.* 3.

Quant à l'appareil distillatoire de la *fig.* 6, qui se trouve également dans le manuscrit 2325, il nous a paru inutile de le reproduire.

Nous avons donné, toujours d'après le manuscrit 2325, un appareil à digestion, sphérique et à kérotakis (*fig.* 13), qui répond à la *fig.* 12, tirée du manuscrit de Saint-Marc.

Telle est l'énumération des figures différentes qui sont dessinées dans les manuscrits fondamentaux. J'ai cru, je le répète, devoir les reproduire toutes, afin de fournir un fondement solide à la double étude technique et histo-

(1) Opération qui avait pour but de durcir les métaux mous, de solidifier les métaux liquides, de rendre fixes les métaux volatils; enfin de communiquer aux métaux imparfaits une teinture stable (*fixe*) d'or ou d'argent.

Digitized by Google

rique des appareils et des opérations décrits dans les textes.

Je vais transcrire maintenant ces figures, en accompagnant chacune d'elles de commentaires et de renseignements spéciaux.

Fig. 1. — Elle est reproduite en photogravure, d'après le manuscrit de Saint-Marc (fol. 188, verso), avec une réduction d'un cinquième environ. Elle porte le titre de *Chrysopée de Cléopâtre*, Κλεοπάτρης Χρυσοποιία.

Commentons les diverses portions de cette grande figure :

1° Au-dessous du titre se trouve un premier dessin, formé de trois cercles concentriques. Au centre des cercles, les signes de l'or, de l'argent (avec un petit appendice) et du mercure.

Dans l'anneau intérieur : Εἷς ἐστὶν ὁ ὄφις ὁ ἔχων τὸν ἰὸν μετὰ δύο συνθέματα : « le serpent est un, celui qui a le venin, après les deux emblèmes. »

Dans l'anneau extérieur : Ἓν τὸ πᾶν καὶ δι' αὐτοῦ τὸ πᾶν καὶ εἰς αὐτὸ τὸ πᾶν καὶ εἰ μὴ ἔχοι τὸ πᾶν οὐδέν ἐστιν τὸ πᾶν.

« Un est le tout et par lui le tout et vers lui le tout, et si le tout ne contient pas le tout, le tout n'est rien. »

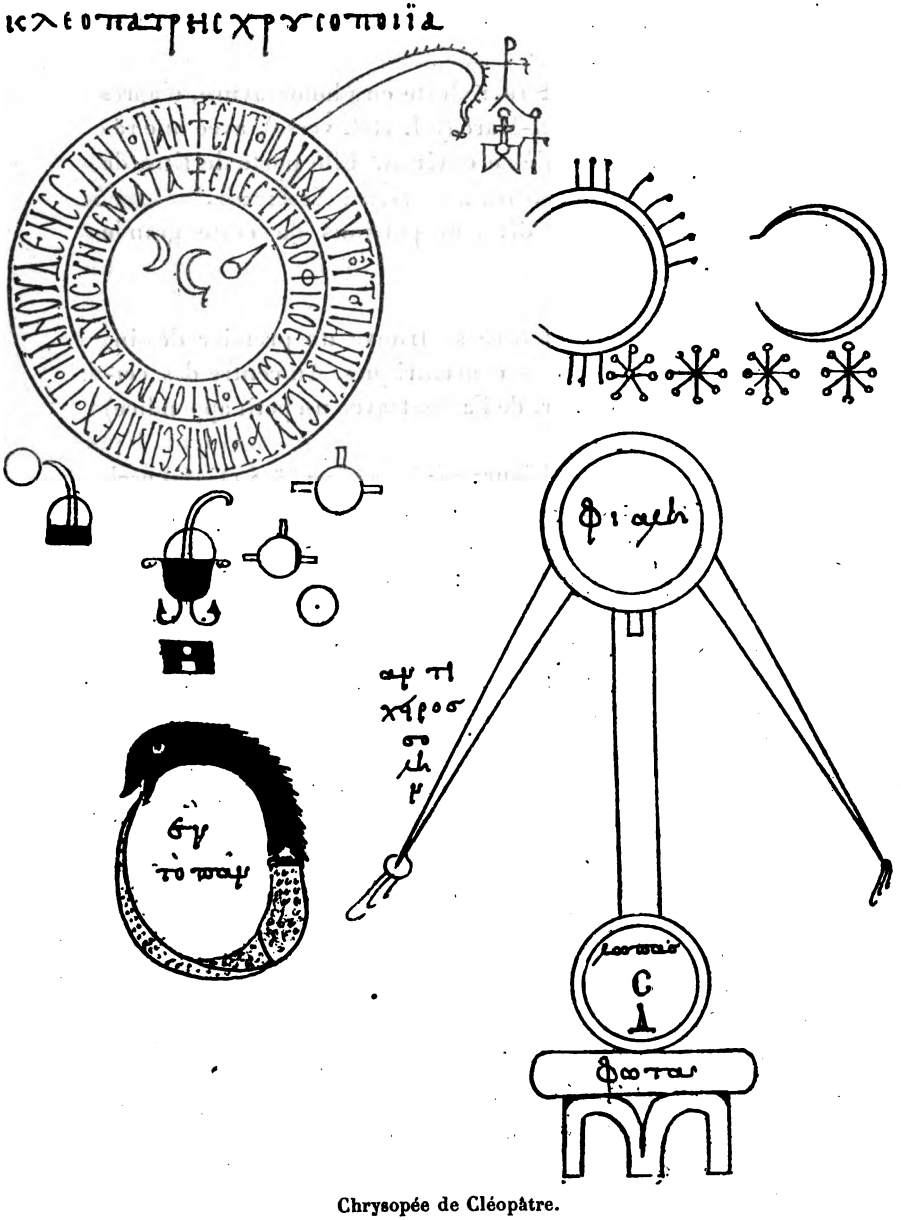
Ces axiomes mystiques symbolisent l'unité de la matière.

A droite, le cercle extérieur se prolonge par une sorte de queue, qui montre que ce système est la figuration du serpent mystique.

2° Puis viennent divers appendices et signes d'apparence magique, situés à droite, dont la signification est inconnue. Cependant je serais porté à rapprocher le double cercle incomplet, muni de huit appendices supérieurs, du signe de l'Écrevisse à huit pattes antérieures, dessiné *fig.* 18 ; lequel est traduit par les mots : molybdochalque (alliage de plomb et de cuivre) brûlé, et argyrochalque (alliage de cuivre et d'argent) brûlé. Ces signes seraient

Digitized by Google

Fig 1.



Chrysopée de Cléopâtre.

Digitized by Google

alors les symboles chimiques d'une opération de transmutation du plomb en argent, de même que ceux de la *fig.* 18. Le signe du mercure est à côté.

Au-dessous des grands cercles sont des signes répondant à des opérations chimiques, exécutées dans certains appareils que je vais énumérer.

3° Tel est le petit dessin central, représentant un appareil pour *fixer* les métaux. Il est posé sur un bain-marie, muni de deux pieds recourbés et placé lui-même au-dessus d'un fourneau. Cet appareil est pourvu d'un tube central qui le surmonte, tube destiné sans doute au départ des gaz ou des vapeurs. Ce dessin est reproduit d'une façon plus précise, avec le mot πῆξις, sur le folio 220 du manuscrit 2327 (voir *fig.* 3, à droite).

4° Le petit dessin, situé à gauche du précédent, représente un appareil analogue, avec un ballon supérieur, destiné à recevoir les vapeur dégagées par la pointe du tube. Le tout répond à l'alambic de gauche de la *fig.* 3.

5° Les deux petits cercles, situés à droite et munis de trois appendices rectilignes, semblent représenter des appareils avec leurs trépieds posés sur le feu; tels que celui de gauche des *fig.* 3 et 26. On pourrait en rapprocher aussi le symbole du βοτάριον, représentant un vase à digestion sur son fourneau (*Pl. V*, lig. 26; ce Recueil, 6e Série, t. IV, p. 392), analogue au dessin situé à gauche et en bas de la *fig.* 25 et au dessin situé à droite de la *fig.* 26.

6° Le cercle inférieur, muni d'un point central, symbolise l'œuf philosophique (?), ou le cinabre (voir *Pl. II*, lig. 13; ce Recueil, 6e Série, t. IV, p. 386; *Pl. V*, lig. 8, p. 392; et *Pl. VI*, lig. 13, p. 394).

7° Vers le bas à gauche, est figuré le serpent Ouroboros, avec l'axiome central : Ἓν τὸ πᾶν; le tout est un.

8° Sur le côté droit du serpent, un grand alambic à deux pointes (dibicos) est posé sur son fourneau, lequel porte le mot : φῶτα, feux. Le récipient inférieur, ou chau-

Digitized by Google

dière, s'appelle λωπάς, matras. Le récipient supérieur, dôme ou chapiteau, est la φιάλη; mot qui signifiait autrefois tasse ou coupe, mais qui a ici le sens plus moderne de fiole, ou ballon renversé.

Voici l'usage de cet alambic. La vapeur monte du matras, par un large tube, dans l'ouverture plus étroite du chapiteau ou ballon renversé; elle s'y condense et s'échappe goutte à goutte, par deux tubes coniques et inclinés. A côté du tube gauche, se trouvent les mots ἀντίχειρος σολήν (*sic*): tube du pouce, ou plutôt contre-tube; attendu que le rôle de ce tube descendant est inverse du rôle du tube ascendant, qui joint le matras au chapiteau.

La figure de la Chrysopée de Cléopâtre existe, sous le même titre et avec ses diverses portions essentielles, dans les manuscrits copiés directement sur celui de Saint-Marc; elle en caractérise la filiation.

Dans les manuscrits 2325, 2327 et dans leurs dérivés, le titre a disparu; mais la figure subsiste encore, moins belle et moins nette, avec les axiomes mystiques qui la caractérisent. Les annexes: alambic à une ou deux pointes, vases à *fixation* et trépied, y ont été aussi modifiés dans leur forme. Cependant le tout existe à la même place du texte, c'est-à-dire en tête des ouvrages de Zosime sur les instruments (2327, fol. 220; 2325, fol. 82).

Fig. 2. — Je donne ici le décalque des appareils représentés dans le manuscrit 2325 (fin du XIIIe siècle): ces dessins sont bien plus grossiers.

Je n'ai pas cru utile d'ailleurs de reproduire la figure même des trois cercles concentriques, qui sont à peu près pareils à ceux de la *fig.* 1; mais je vais en indiquer les inscriptions, à cause des variantes.

L'anneau extérieur porte la même inscription, à demi effacée et avec des suppressions: ἓν τὸ πᾶν δι' οὗ τὸ πᾶν (καὶ δι' αὐτοῦ τὸ) πᾶν καὶ ἓν αὐτῷ τὸ πᾶν.

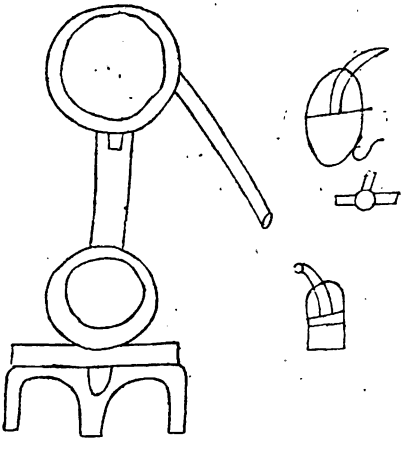
Digitized by Google

Dans l'anneau intérieur, on lit : εἷς ἐστὶν ὁ ὄφις ὁ ἔχων τὰ δύο συνθέματα καὶ τὸν ἰόν.

Au centre, de droite à gauche, on voit les signes de l'or, de l'argent, du mercure et du plomb. Au-dessus, le cinabre (ou l'œuf philosophique), qui se trouvait en dehors des cercles dans la figure du manuscrit de Saint-Marc (6°).

Venons maintenant à la portion du dessin du manuscrit 2325 que j'ai reproduite dans la *fig.* 2 :

Fig. 2.



Alambic et Vases à fixation. (Décalque du Ms 2325.)

A gauche des cercles, on voit l'image grossière d'un alambic à une pointe, avec condensateur supérieur et matras inférieur, le tout de la même forme générale que la portion 8° de la figure du manuscrit de Saint-Marc. A côté, deux appareils *à fixation,* à pointe tournée vers le haut, lesquels sont évidemment imités des portions 3° et 4° de la *fig.* 1. Il en est de même d'un dernier reste du petit cercle à trois appendices ou trépied, coupé dans le manuscrit 2325 par le relieur, mais qui se retrouve intact dans le manuscrit 2275, lequel a toute cette figure.

Digitized by Google

En effet, le manuscrit 2275 (daté de 1465) reproduit les cercles concentriques, l'alambic à une pointe, les deux vases et le petit trépied, avec des formes qui semblent fidèlement copiées sur le 2325, lequel est, d'ailleurs, beaucoup plus ancien.

Figure 3. — Elle reproduit les dessins analogues du manuscrit 2327, folio 220 (xve siècle). Les inscriptions des cercles concentriques sont identiques à celles du manuscrit 2325, sauf l'absence des symboles centraux.

Par contre, au folio 80 du 2327, au début d'une autre copie du même ouvrage de Zosime, les cercles concentriques ont été supprimés, probablement faute de place, par le copiste ; mais il a transcrit à l'encre rouge les axiomes mystiques, suivis des signes du plomb, de l'argent, du mercure et de l'or, surmontés par celui du cinabre (ou de l'œuf), exactement comme dans le manuscrit 2325.

Au verso du folio 80 (2327) existent les dessins de l'alambic à une pointe, avec condensateur supérieur, φιάλη, et matras, λωπάς, conformes à la *fig.* 1 et à la *fig.* 3, mais mutilés par le relieur. Sur la même page, on voit encore un appareil à *fixation métallique,* semblable à celui de la *fig.* 3.

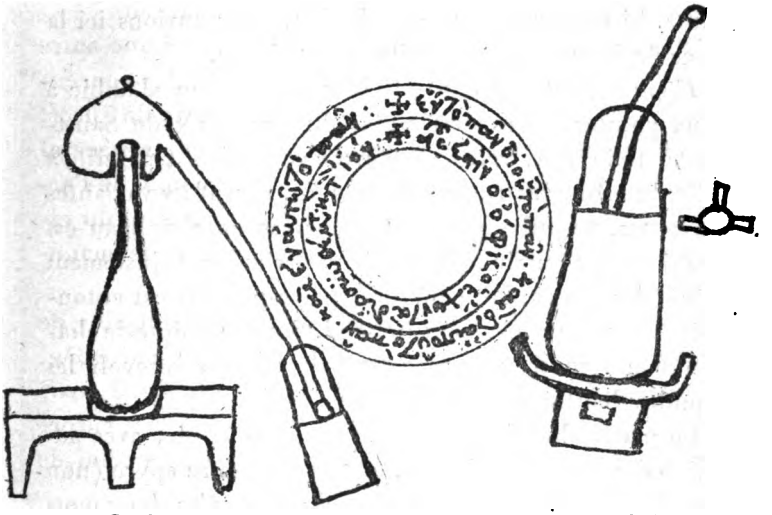
Il y a des inscriptions sur les divers appareils du fol. 80, telles que πῆξις, sur l'appareil à fixation ; (καμ.) ήνιον, sur son fourneau et sur celui de l'alambic ; λωπάς, sur le matras de ce dernier ; (φι) άλη, deux fois répétés, sur son chapiteau.

La forme même des appareils dans les manuscrits 2325 et 2327 offre des variantes intéressantes pour l'histoire de la Science et sur lesquelles je reviendrai bientôt ; mais ici je veux seulement montrer la filiation des figures. En tout cas, la copie 2325 répond à une tradition postérieure à celle du prototype de Saint-Marc, puisque le nom de la Chrysopée de Cléopâtre a disparu.

Digitized by Google

On remarque que presque toutes les portions de la Chrysopée de Cléopâtre : cercles mystiques, serpent Ouroboros, alambics, appareils à fixation, trépieds, cinabre, se retrouvent, parfois même agrandis, dans les figures des manuscrits postérieurs. Une seule partie manque, ce sont les signes magiques. Peut-être doit-on en voir la trans-

Fig. 3.



Cercles concentriques, Alambic et Vase à fixation (Ms 2327).

formation dans la formule de l'Écrevisse, qui se trouve à la fin du même traité de Zosime et qui présente avec les signes magiques certaines analogies singulières. J'y reviendrai tout à l'heure.

En tout cas, la Chrysopée peut être regardée comme le prototype, fort ancien, des dessins des appareils alchimiques. C'était un type antérieur à Zosime, dessiné sans doute dans les ouvrages perdus de Cléopâtre, cette femme savante (1) à laquelle nous devons aussi un *Traité*

(1) *Origines de l'Alchimie*, p. 173.

Digitized by Google

des Poids et Mesures gréco-égyptiens, venu jusqu'à nous. Ses ouvrages auraient été ensuite fondus dans ceux de ses continuateurs, tels que Zosime. Peut-être même la Chrysopée avait-elle constitué, à une époque plus ancienne encore, un tableau symbolique, complet en soi, et que l'on développait par des explications purement orales; à peu près comme une page d'aujourd'hui remplie par les symboles des réactions chimiques et des appareils correspondants. Si cette conjecture est fondée, nous aurions ici la trace de divers états successifs de la Science.

Figures 4 et 4 bis. — Ce sont celles d'un alambic à deux pointes. Elles sont tirées du manuscrit de Saint-Marc, folio 193, verso. La forme générale est pareille à celle du même instrument dans la *fig.* 1, sauf les variantes suivantes. Le tube qui joint le matras ou chapiteau est élargi en entonnoir à la partie supérieure; l'ajustement même des deux tubes coniques, par rapport à cet entonnoir, n'est pas clairement indiqué. Sous la pointe de chacun d'eux se trouve un petit ballon, pour recevoir les liquides distillés.

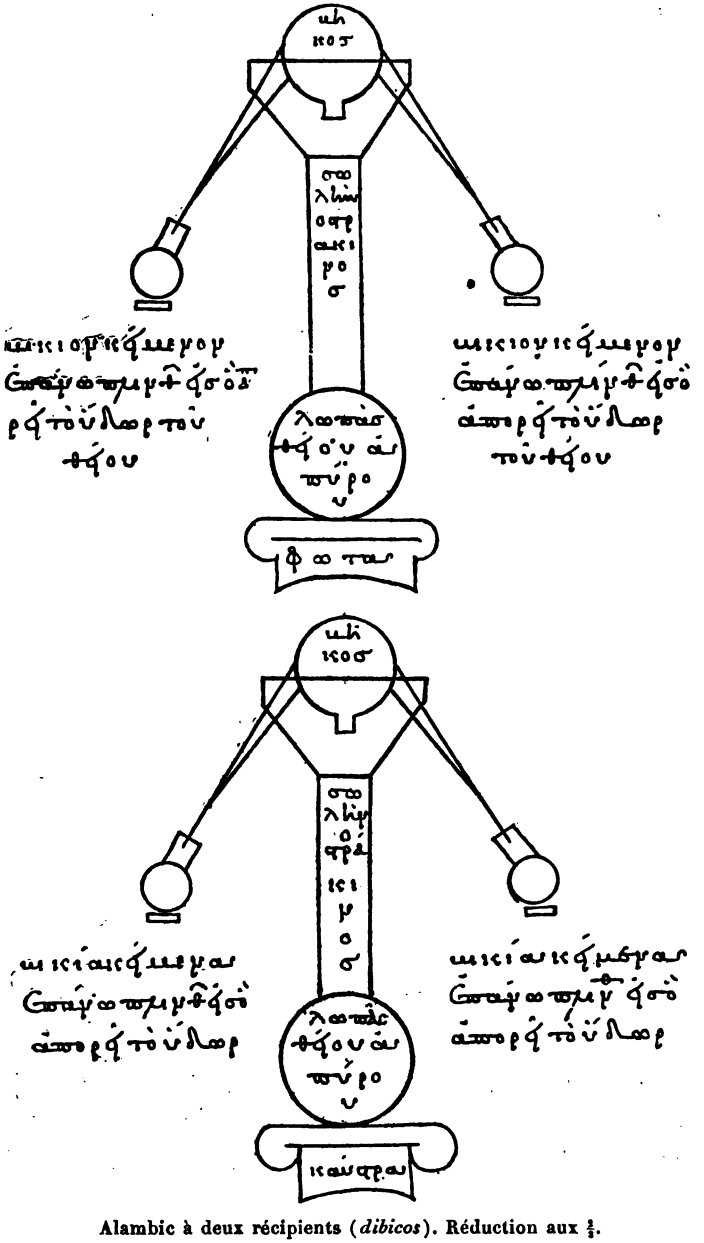
Le matras inférieur s'appelle toujours λωπάς, avec addition des mots θείου ἀπύρου, matras du soufre apyre (non soumis préalablement à l'action du feu). Ces deux mots manquent dans la *fig.* 1; à moins qu'ils n'y soient représentés par deux signes inconnus, situés au-dessous de λωπάς. En tout cas, ils concordent avec la description du texte, dans lequel il est dit que l'on mettait du soufre dans le matras.

Le tube ascendant porte les mots σωλὴν ὀστράκινος : tube de terre cuite. Le chapiteau ne s'appelle pas φιάλη, mais βῆκος, pour βίκος : amphore.

Les deux petits ballons destinés à recevoir les liquides distillés s'appellent également βικίον et tous deux portent la légende : κείμενον ἐπάνω πλίνθου εἰς ὃ ἀπορρεῖ τὸ ὕδωρ τοῦ θείου : c'est-à-dire « ballon placé au-dessus de la tablette

Digitized by Google

Fig. 4 et 4 *bis*.



Alambic à deux récipients (*dibicos*). Réduction aux $\frac{1}{4}$.

Digitized by Google

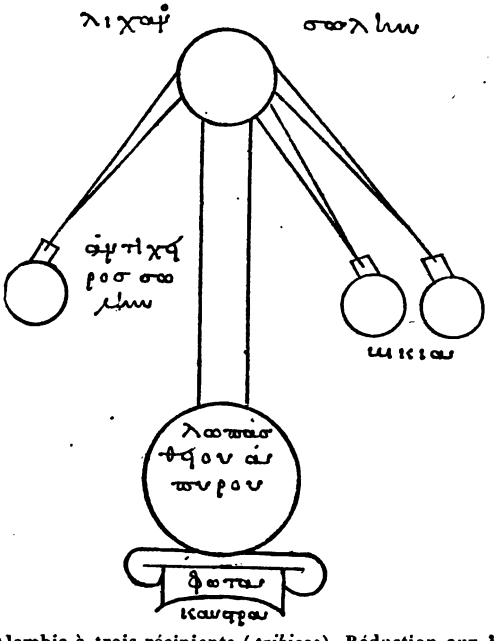
rectangulaire, dans lequel s'écoule l'eau du soufre. »

Ceci, joint à l'inscription de la λωπάς, montre que cet alambic est destiné à la préparation de l'« eau de soufre ».

Cette figure est répétée deux fois dans le manuscrit de Saint-Marc, sauf que les mots βικίον κείμενον sont remplacés par le pluriel βικία κείμενα, et le mot φῶτα par le mot καύστρα : fourneau à combustion ; les mots τοῦ θείου manquent la seconde fois.

Fig. 5 (manuscrit de Saint-Marc, fol. 194, verso).

Fig. 5.



Alambic à trois récipients (*tribicos*). Réduction aux $\frac{1}{3}$.

— Cette figure est un alambic à trois récipients (βικία), ou *tribicos*. Le fourneau porte ici les deux mots superposés : καύστρα (lieu de la combustion), et φῶτα (lieu de la

Digitized by Google

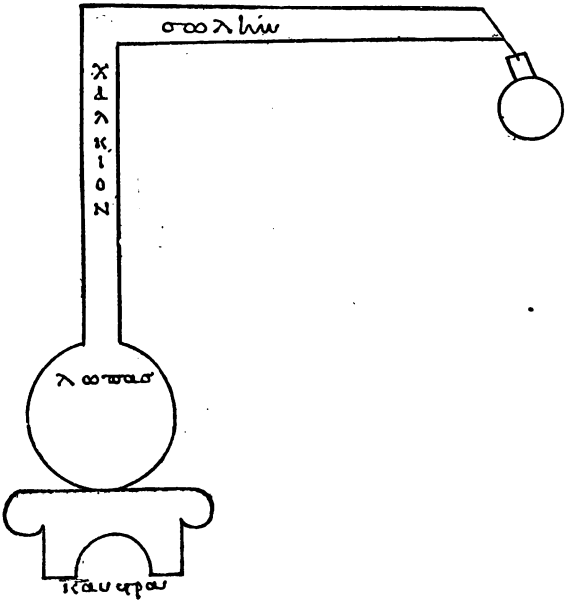
flamme). Le matras s'appelle de même : λωπὰς θείου ἀπύρου.

Enfin, on distingue le tube ascendant, ou tube index, λιχανὸς σωλήν, c'est-à-dire tube direct, du tube descendant, ou tube du pouce, ἀντίχειρος σωλήν, c'est-à-dire tube inverse (par sa direction).

Cette figure se retrouve dans les manuscrits 2325 et 2327; dans le dernier avec modifications considérables : je les signalerai tout à l'heure.

Fig. 6. — Cette figure (manuscrit de Saint-Marc,

Fig. 6.



Appareil distillatoire. Réduction aux $\frac{2}{3}$.

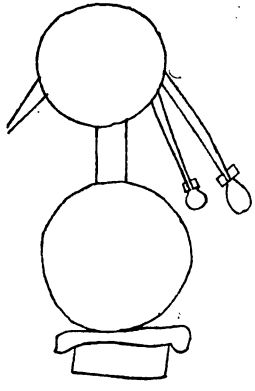
fol. 194, verso, au-dessous de la précédente), est un alambic à col de cuivre, χαλκίον, avec un seul tube, σωλήν, gros et fort, coudé à angle droit à sa partie supé-

Digitized by Google

rieure et conduisant la vapeur, de la λωπάς au petit ballon.

Fig. 7. — Les deux figures précédentes sont reproduites dans la même forme générale par le manuscrit 2325 (fol. 84), sauf quelques variantes ; je donne seulement le tribicos. Il existe aussi dans le manuscrit 2275 (fol. 57, verso). Les mêmes figures sont dessinées dans le manuscrit 2327 ; mais la forme en a été profondément

Fig. 7.



Tribicos (Ms 2325). Décalque.

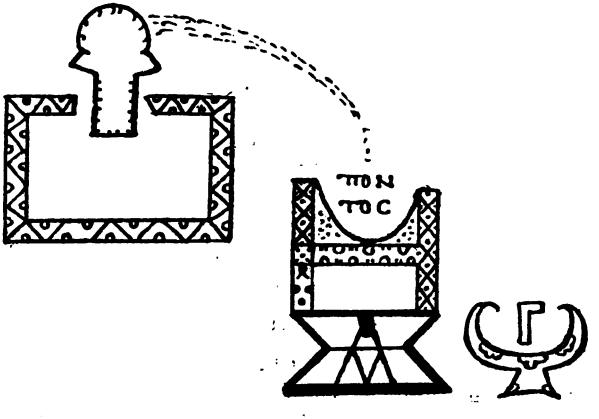
modifiée et s'est rapprochée de celle des alambics de verre du siècle dernier, que l'on emploie encore quelquefois aujourd'hui. Je transcrirai ces reproductions un peu plus loin (*fig.* 25 et 26).

Fig. 8. — Elle se trouve au folio 10 du manuscrit de Saint-Marc, entre la première et la deuxième Leçon de Stephanus ; elle est dessinée à l'encre rouge et contemporaine du texte. La signification en est difficile à préciser avec certitude. Cependant il semble qu'il s'agisse d'une chaudière à tête élargie en forme de chapiteau, et destinée à distiller des liquides, qui tombent dans un bassin hémi-

Digitized by Google

sphérique appelé πόντος : la mer. Ce bassin est porté sur une sorte de fourneau, bain de sable ou bain-marie. A côté se trouve un instrument inconnu ; à moins qu'il ne s'agisse d'une forme un peu différente de bain de sable. Le texte même de Stephanus, soit à la fin de la première Leçon, laquelle est purement déclamatoire et enthousiaste, soit au début de la deuxième Leçon, lequel est relatif aux

Fig. 8.



Chaudière distillatoire.

propriétés mystiques de l'Unité numérique ; ce texte, dis-je, ne m'a pas paru fournir aucune lumière pour l'intelligence de cette figure.

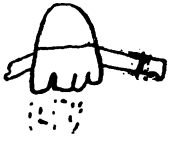
Fig. 9. — Cette figure (manuscrit de Saint-Marc, fol. 106, verso), est une ébauche à l'encre rouge, d'une écriture plus moderne ; elle est en marge d'un article sur l'œuf philosophique, à côté des mots : τὸ δὲ (ici un mot gratté, ὠοῦ?) τοῦτο ὠμὸν λέγουσιν. Il semble que ce soit le chapiteau d'un alambic. On donne cette figure pour ne rien omettre.

Les alambics et appareils distillatoires, que nous venons d'étudier, se rattachent à la tradition de la Chrysopée de

Digitized by Google

Cléopâtre, laquelle en contient les plus vieilles figures. Mais il est un autre ordre d'appareils, destinés ceux-ci au traitement des métaux par le mercure, le soufre, les sulfures d'arsenic; appareils qui avaient été décrits spécialement par une autre femme, Marie la Juive ou l'Alchimiste, de préférence aux appareils distillatoires (manuscrit de Saint-Marc, fol. 186, avant-dernière ligne). Ce sont les appareils à *kérotakis*, c'est-à-dire à palette, avec leurs fourneaux.

Fig. 9.



Ébauche d'alambic. Décalque.

Ces appareils n'existent pas dans la Chrysopée et semblent plus modernes; ils ont joué un rôle fort important dans le développement historique des pratiques alchimistes. Le passage rappelé plus haut montre que le traité de Zosime sur les instruments et fourneaux, dont nous possédons des débris, embrassait, ainsi qu'il arrive d'ordinaire dans les matières techniques, les traités antérieurs sur la même question, tels que ceux de Cléopâtre sur les alambics et ceux de Marie sur les appareils à kérotakis et leurs fourneaux.

Voici les figures de ces derniers :

Fig. 10 *et* 11. — Ces figures (manuscrit de Saint-Marc, folio 196 verso) représentent des vases à digestion cylindriques, en terre cuite (ἄγγος ὀστράκινον, vase de terre), placés sur le feu (φῶτα).

Au-dessus du vase était posée une lame ou feuille métallique, κηροταχίς, sur laquelle on faisait fondre les matières fusibles. La forme en était, tantôt en parallélogramme et aplatie (*fig.* 12), avec les extrémités arron-

Digitized by Google

dies; tantôt triangulaire (*fig.* 14 *bis*). La κηροταχίς paraît n'être autre que la palette des peintres anciens (1), qui y

Fig. 10.

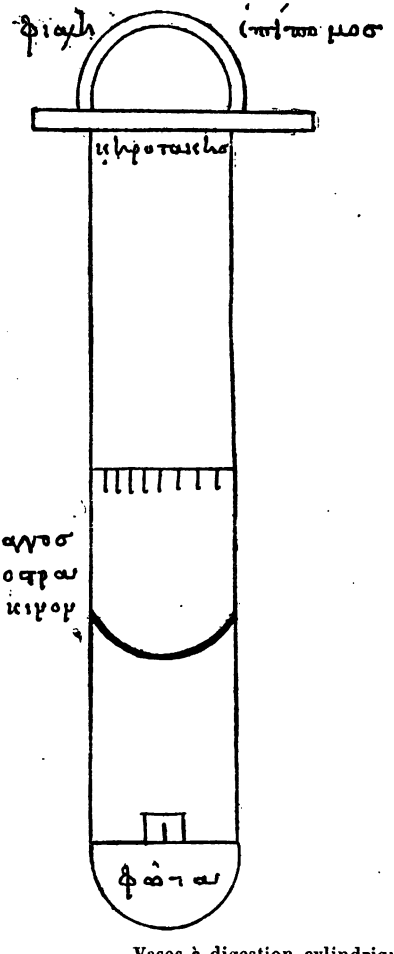
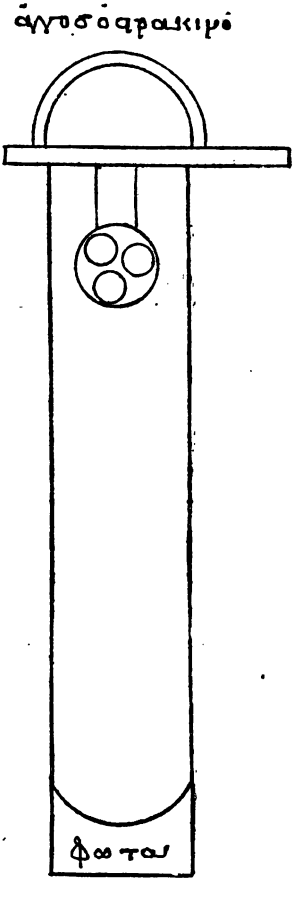


Fig. 11.



Vases à digestion cylindriques. Réduction aux $\frac{1}{3}$.

faisaient le mélange des couleurs, entre elles et avec la

(1) Du Cange, *Glossarium mediæ et infimæ græcitatis.*

Digitized by Google

cire; ils maintenaient la palette à une douce chaleur, afin d'opérer le mélange, et aussi au moment de s'en servir.

J'ai déjà insisté sur les analogies que l'on établissait alors (1) entre la teinture des métaux et celle des étoffes. Les quatre couleurs des peintres grecs, d'après Pline (*H. N.*, XXXV, 31), étaient le blanc, le noir, le jaune, le rouge. Ce sont précisément les quatre couleurs des premiers alchimistes, de Zosime par exemple (2). Ils cherchaient à en imprégner les métaux, en ramollissant ceux-ci.

Le mot *ceratio* (ἐγχήρωσις), employé par les traducteurs latins de Geber et qui a eu cours pendant tout le moyen âge, exprime cette dernière opération, imitée à la fois des pratiques des peintres anciens et de la fabrication de certains médicaments (*cérats*). Elle s'effectuait à l'aide du mercure, du soufre et de l'arsenic (sulfuré), par une digestion lente et une chaleur modérée (3).

Aux débuts, on opérait sur la palette des peintres (*kérotakis*); mais il fallut bientôt la pourvoir de deux appareils accessoires : l'un destiné à réchauffer les mixtures (bains-marie, bains de sable, de cendre ou analogues); l'autre, à condenser les vapeurs que l'on voulait retenir. C'était d'abord une coupe ou tasse (φιάλη) renversée, servant de couvercle (ἐπίπωμος), et dont la forme, modifiée graduellement, est devenue le ballon ou fiole actuelle : le mot grec lui-même a pris peu à peu ce sens nouveau, dans les textes alchimiques. D'après certaines descriptions, il semble que la lame métallique n'ait pas seulement servi de support aux produits que l'on faisait réagir entre eux

(1) *Origines de l'Alchimie*, p. 242 à 246.

(2) Même Ouvrage, p. 35, 182, 242.

(3) MANGET, *Bibliotheca chemica*, t. I, p. 540, dans le Traité de Geber.

Digitized by Google

et sur les vapeurs sublimées d'en bas; mais cette lame éprouvait, dans sa propre matière, la transformation produite par les fondants et par les vapeurs.

Pendant l'emploi d'un appareil disposé comme il vient d'être dit, une nouvelle circonstance se présenta nécessairement. La kérotakis n'obturait pas l'orifice du récipient inférieur. Elle avait même parfois une forme triangulaire, à en juger d'après le dessin reproduit par la *fig.* 14 *bis*. Dans ces conditions, les matières fusibles déposées sur la kérotakis coulaient à côté et tombaient au-dessous : on fut amené ainsi à placer un récipient (ἄγγος ὀστράκινον), pour les arrêter.

Il semble même que l'on ait cherché à ce moment à opérer une certaine séparation entre les matières solides, telles que métaux non ramollis, fragments divers, etc., et les matières liquéfiées; on y parvenait, soit à l'aide d'un ballon percé de trous (*fig.* 11), soit à l'aide d'un crible (*fig.* 10).

Les produits liquéfiés qui tombaient ainsi au fond se rapprochaient sans cesse du foyer (φῶτα). La même chose pouvait arriver au mercure liquide, condensé à la partie supérieure et retombant ensuite par son poids, voire même au soufre et aux sulfures d'arsenic, fondus et coulant sur les parois, si la chaleur était suffisante. Mais ces dernières substances, aussi bien que les corps qui déterminaient la liquéfaction des métaux (mercure, soufre, sulfures d'arsenic et autres), en atteignant le fond, éprouvaient de nouveaux changements. En effet, les matières sublimables contenues parmi ces corps et substances, lorsqu'elles arrivaient vers le fond de l'appareil, se trouvaient portées à une température élevée; elles se vaporisaient alors, s'oxydaient en partie et remontaient vers les parties supérieures.

Le caractère rétrograde de cette opération, qui permettait aux vapeurs d'attaquer de nouveau le métal ou la

Digitized by Google

substance placée sur la kérotakis, paraît avoir frappé les opérateurs : de là sans doute le nom de καρκίνος (écrevisse), c'est-à-dire appareil fonctionnant en sens rétrograde, donné à certains de ces appareils. De là aussi, ce semble, le signe de l'Écrevisse dans la formule de la *fig.* 13, signe surmonté des mots : alliage de plomb et de cuivre brûlé; alliage d'argent et de cuivre brûlé. L'emploi de ces sublimations réitérées, pour blanchir le cuivre et pour amollir les métaux, c'est-à-dire *per rem cerandam,* est indiqué par les alchimistes du moyen âge.

Supprimons la kérotakis dans de semblables appareils et nous aurons l'*aludel,* instrument de digestion et de sublimation décrit dans les œuvres de Geber et figuré dans la *Bibliotheca chemica* de Manget (T. I, Planche répondant à la page 540). Les figures qui se trouvent dans ce dernier Ouvrage, Tome I, au bas de la *Pl. V*, p. 938, en haut de la *Pl. VI* à gauche, ainsi qu'au milieu de la *Pl. XIV*, paraissent avoir une destination analogue. Je citerai encore les dessins qui se trouvent aux folios 179 verso, 180, 181, du vieux et beau manuscrit latin 7156, sur parchemin, de la Bibliothèque nationale de Paris. Dans le manuscrit latin de la même Bibliothèque 7162, folio 64, on voit la figure d'un bain de sable (*arena*). Dans le manuscrit latin 7161 (fol. 58 et fol. 113 verso) existe la figure d'un appareil à digestion, sur son fourneau. Tous ces appareils correspondent à la suite d'une même tradition technique.

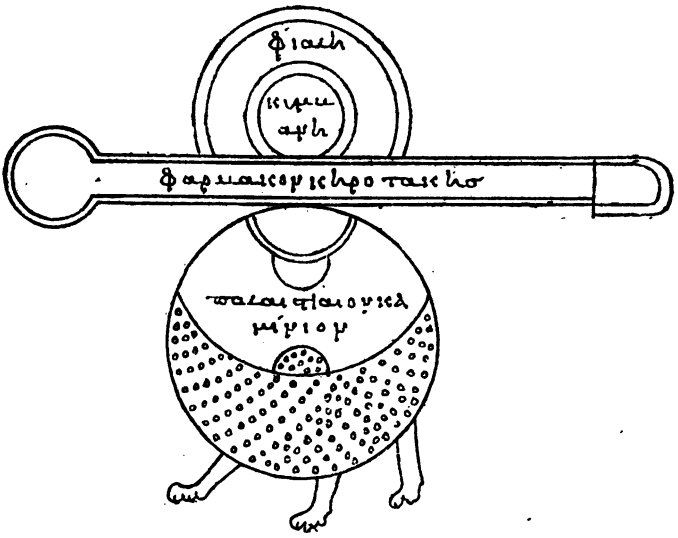
Observons ici que les appareils cylindriques pourvus de la kérotakis n'ont été employés que par les plus anciens alchimistes. Ils sont figurés seulement dans le manuscrit de Saint-Marc et dans les copies qui en dérivent; mais ils n'existent ni dans le manuscrit 2325, ni dans le manuscrit 2275, ni dans le manuscrit 2327.

Fig. 12. — Cette figure (manuscrit de Saint-Marc, fol. 195 verso) est aussi un appareil à digestion, appareil

Digitized by Google

sphérique et porté sur trois pieds. Au-dessous de la kérotakis et des vases à condensation supérieurs, il existe un digesteur, distinct du foyer, et intermédiaire ; le tout était désigné sous le nom de *fourneau de Marie* l'alchimiste (1), prototype de notre bain-marie.

Fig. 12.



Bain-marie à kérotakis. — Réduit aux $\frac{2}{3}$.

Le digesteur dessiné sur cette même *fig.* 12 est long d'une palme, comme l'indiquent les mots παλαιστιαῖον καμίνιον. Il semble criblé de trous ; à moins qu'il ne s'agisse d'une ornementation superficielle. C'était là d'abord un bain d'air, un bain de cendres, ou un bain de sable. Dans l'une des formules de dorure du Papyrus X de Leide (2), il est question aussi de l'emploi des cendres.

(1) *Origines de l'Alchimie*, p. 171.
(2) Formule 57. — Ce Recueil, 6e Série, t. VIII, p. 31.

Digitized by Google

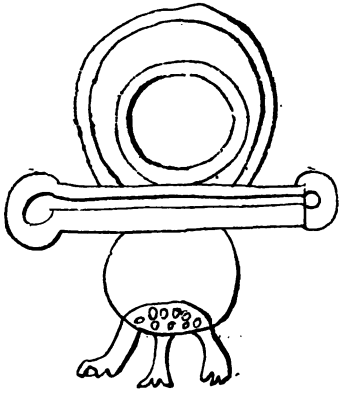
La palette des préparations, φαρμακον κηροταχης (*sic*), offre ici de grandes dimensions. Elle est chauffée seulement au milieu.

Deux coupes inférieures, placées immédiatement sous la kérotakis, l'une grande et surmontant une coupe plus petite, reçoivent les matières fusibles.

Les produits sublimés sont récoltés dans deux condensateurs supérieurs, concentriques et successifs. L'un est appelé φιάλη (coupe); l'autre, κυμβάνη (tasse).

Fig. 13. — Cette figure, imitation de la précédente avec de légères variantes, est reproduite d'après le manu-

Fig. 13.



Bain-marie à kérotakis. (Ms 2325). D'après décalque.

scrit 2325, folio 84 recto. Elle existe aussi dans le manuscrit 2275, folio 57 verso.

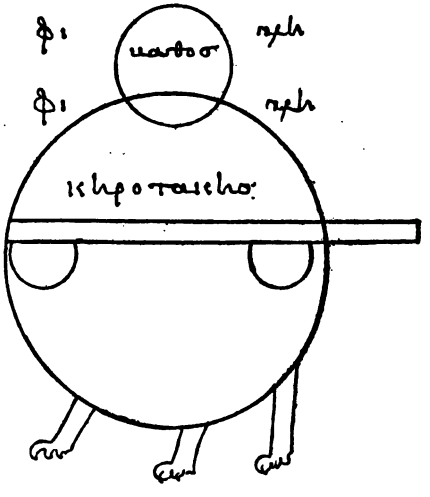
Fig. 14. — Cette figure (manuscrit de Saint-Marc, folio 196) est encore un appareil analogue aux précédents, sauf quelques variantes plus importantes.

La palette porte deux coupes inférieures, vers ses extrémités. Dans la coupe supérieure (φιάλη), on lit le mot βάθος (cavité).

Digitized by Google

Fig. 14 *bis.* — Au-dessous, se trouve la kérotakis, ou palette triangulaire.

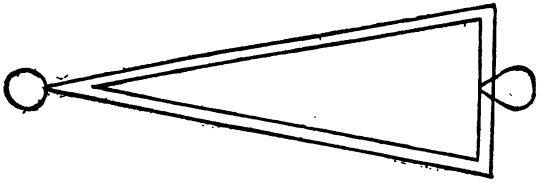
Fig. 14.



Autre bain-marie. — Réduction aux $\frac{1}{3}$.

C'est une seconde forme de cet instrument, distincte de celles qui sont représentées *fig.* 12 et 15.

Fig. 14 *bis.*



Kératokis. — Réduction aux $\frac{1}{3}$.

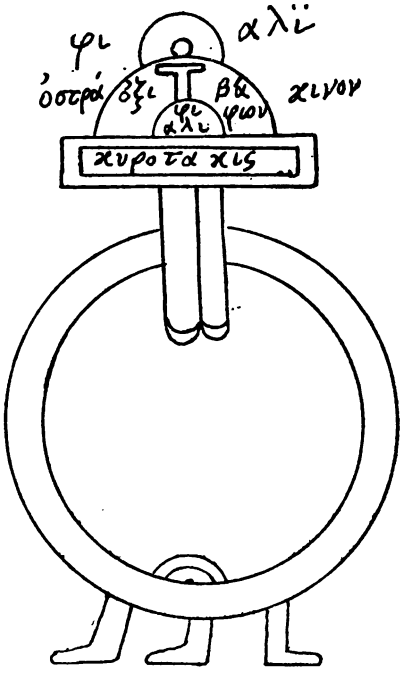
Fig. 15. — Cette figure (manuscrit de Saint-Marc, folio 112 en marge) représente une disposition différente de l'appareil à digestion sphérique.

Ce dessin et les deux suivants se trouvent à la fin

Digitized by Google

de l'article : Τοῦ χριστιανοῦ περὶ εὐσταθείας τοῦ χρυσοῦ, en marge ; ils sont d'une écriture postérieure au texte courant et presque effacée. Ils paraissent répondre à une

Fig. 15.



Vase à kérotakis. — Décalque.
Les inscriptions sont reproduites ici en caractères actuels, mais avec l'orthographe du manuscrit — Réduction aux $\frac{2}{3}$.

description d'appareils, qui forme le dernier paragraphe de cet article.

A côté de la *fig.* 15 se trouve le mot κάμινος ; au-dessous on lit, en caractères du XVIe siècle, une inscription devenue presque illisible, mais dont les lettres restées distinctes répondent sans nulle incertitude au texte suivant : καρκίνος δ'ἐπὶ λευκώσεως · κεῖται δ'ὁ λόγος ἔμ-

Digitized by Google

προσθεν ; c'est-à-dire « écrevisse pour le blanchiment ; l'explication se trouve au-dessus du texte précédent » (1).

Ce texte précis est tiré du manuscrit 1174 du Vatican, où il accompagne deux dessins à peu près identiques aux *fig.* 15 et 17 ; sa comparaison avec les lettres non effacées du manuscrit de Saint-Marc ne laisse aucun doute sur le sens des mots formés par ces dernières.

Le même appareil est grossièrement dessiné dans le manuscrit 2275, folio 57 verso, avec une inscription similaire. Il existe également dans le manuscrit 2325 (folio 84), avec la même inscription, laquelle se reconnaît encore, quoique effacée aux trois quarts. Enfin il existe dans un manuscrit grec de Leide. (Voss., in-4°, n° 47, folio 55 verso).

Le texte que je viens de transcrire semble indiquer un appareil destiné à une opération rétrograde, c'est-à-dire telle que les produits tombés au fond par fusion remontent par volatilisation à la partie supérieure. Il est probable qu'il s'agit de la sublimation du mercure, ou des composés arsénicaux, destinés à *blanchir* le cuivre, en s'alliant à lui.

La légende intérieure de la *fig.* 15 est plus lisible que l'inscription placée à côté ; l'écriture semble également répondre au XVIe siècle, avec un iotacisme poussé à l'extrême : φιάλϊ remplaçant φιάλη, χυροταχίς remplaçant χηροταχίς, etc.

Remarquons que ce dessin ressemble aux *fig.* 12, 13 et 14, sauf quelques variantes plus compliquées. Le système repose de même sur un vase à digestion. L'une des coupes supérieures est en terre : (ἄγγος) ὀστράκινον ; c'est une grande coupe, désignée à l'intérieur sous le nom de ὀξιβάφιον (saucière).

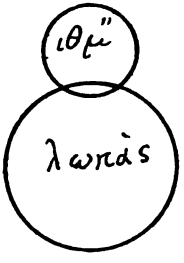
---

(1) *Voir* plus loin la formule de l'Écrevisse. — Sur le sens de ce mot appliqué à un appareil chimique, *voir* p. 168.

Digitized by Google

Fig. 16. — Les deux condensateurs supérieurs des *fig.* 15 et 17 sont dessinés à côté, séparément, avec le mot λωπάς pour le plus grand, et un nom abrégé pour le

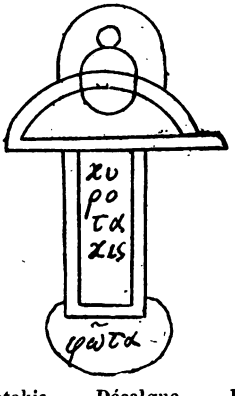
Fig. 16.



Récipients supérieurs des figures 25 et 27. — Décalque.
Réduction aux $\frac{2}{3}$. — Caractères actuels.

plus petit, situé au-dessous. Ce mot semble être ιθμ″, abréviation avec iotacisme, remplaçant ἠθμὸς, couvercle percé de trous.

Fig. 17.



Autre vase à kérotakis. — Décalque. — Réduction aux $\frac{1}{3}$.
Les inscriptions sont reproduites en caractères actuels.

Fig. 17. — Dans ce dessin, il n'y a pas de vase à digestion et l'action du foyer s'exerce directement. Le mot χυροταχίς est inscrit sur la portion verticale du dessin, au-

Digitized by Google

dessus du feu; mais il est probable que c'est faute de place pour l'inscrire sur la partie horizontale et supérieure. Cet appareil doit être rapproché des *fig.* 10 et 11, c'est-à-dire des aludels, plutôt que des bains-marie des *fig.* 12, 13, 14 et 15.

Les appareils 15, 16 et 17 n'existaient pas sur le manuscrit initial de Saint-Marc; ils ont été ajoutés plus tard, vers le XVIe siècle, sans doute, d'après un autre manuscrit comparable au 2325 (XIIIe siècle), mais qui n'existe plus.

Les dessins multipliés de ces appareils à κηροταχίς, dans les divers manuscrits, montrent que ces appareils ont été d'un usage étendu et prolongé. Ils représentent les premiers essais de bains-marie, bains d'air, bains de sable, et surtout bains de cendre, employés même aujourd'hui dans nos laboratoires pour les digestions. Mais c'étaient à l'origine des appareils beaucoup plus compliqués et où s'opéraient à la fois certaines séparations de substances, par fusion et sublimation, et certaines réactions lentes des produits fondus ou sublimés, entre eux, avec l'air, ou sur d'autres matières placées dans les appareils. Il est probable qu'il serait possible de retrouver d'autres traces de ces appareils dans les pharmacopées du moyen âge; peut-être même existent-ils encore quelque part en Orient. Cependant il est digne de remarque qu'ils ont disparu dans le manuscrit 2327, pour faire place à des digesteurs d'une tout autre forme, sans doute inventés postérieurement, et que nous examinerons tout à l'heure.

Nous avons donné toutes les figures relatives aux appareils du manuscrit de Saint-Marc; joignons-en quelques autres d'un caractère différent.

Fig. 18. — Il s'agit d'abord de la formule de l'Écrevisse, ou du Scorpion, formule mystérieuse qui était réputée contenir le secret de la transmutation. Elle se trouve (1) à la

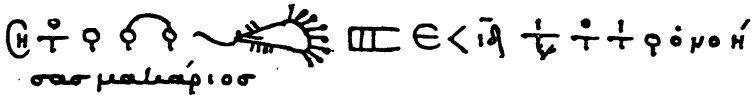
(1) *Voir* aussi manuscrits 2249, folio 100; 2325, folio 83; 2327, folio 80 et répétition au verso; folio 220 verso. — Leide, Voss, n° 47, folio 70.

Digitized by Google

fin des Mémoires de Zosime (manuscrit de Saint-Mare, fol. 193). Son interprétation est donnée, en même temps que sa répétition, sur la première page de garde du ma-

Fig. 18.

(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13)



Formule de l'Écrevisse. — Réduction aux $\frac{1}{3}$.

nuscrit de Saint-Marc, dans un texte d'une autre écriture, plus moderne (XIVe siècle) que le reste. Le tout se trouve aussi dans le manuscrit de Leide (Voss., in-4°, n° 47, fol. 70).

La première page de Saint-Marc débute par la description du traitement des scories, lequel paraît se rapporter au changement d'une scorie noire et métallique, telle que celle du plomb, en un composé blanc (carbonate ou sulfate), sous l'influence prolongée de l'eau et de l'air. La description, écrite dans un grec barbare, se termine par ces mots : « Ainsi a été accomplie, avec le secours de Dieu, la pratique de Justinien. » (*Texte grec*, II, IV *bis*, Appendice I.) Puis viennent le nom de la tutie ou oxyde de zinc impur, suivi par des mots magiques, analogues à ceux qui figurent dans les Papyrus de Leide, dans Jamblique et dans le manuscrit 2419.

Les voici :

Τουτία. μαραζὴ. ασενκὴρ. αζὴ. ναπράτετ. μηρηχαντῆτ. χαντήτ. μουχάναρ. πουμὰν. ναιμαρὶχ. τεχμηριζοχρὰ. ροσουχ. ταρὴτ. χηλσὶ. χησρὶ. τζιάλπησιν. παρὰ. κολπαχσρὶ.

Il semble que ce soient là des formules que l'on récitait au moment du traitement de la tutie, minerai de zinc (mêlé de plomb et de cuivre) employé dans l'opération de la diplosis, c'est-à-dire de la transmutation. En effet, à la

Digitized by Google

suite se trouve la formule de l'Écrevisse, surmontée de mots qui en interprètent chacun des signes (¹).

J'ai numéroté les signes dans la figure, pour donner plus de clarté aux explications.

Le premier signe (n° 1) se traduit par σημεῖον ou σημείωσαι = notez : c'est un signe employé fréquemment à la marge des manuscrits pour désigner un passage important. Au-dessus, ce signe est ici répété, avec le mot παῖ; c'est-à-dire : Attention! initié.

Le second signe (n° 2) est traduit au-dessus par τὸ πᾶν; ce qui veut dire la composition ou le mélange complet. Ce mot signifie aussi le molybdochalque (plomb et cuivre, sans doute associés au zinc), d'après un passage de Zosime. Cet alliage métallique résultait en effet de la réduction de la cadmie ou tutie impure, substance dérivée du grillage de certains sulfures métalliques et qui semble avoir été désignée parfois, en extension d'une dénomination appliquée à ces sulfures eux-mêmes, par le nom de *magnésie*. On peut le conclure avec probabilité, d'après un passage de Geber sur les esprits ou matières volatiles, et d'après quelques textes des alchimistes grecs.

Le troisième signe (n° 3) est celui du cuivre. Il est traduit au-dessus par χαλκοῦ ἰός : la rouille du cuivre. On introduisait sans doute cette rouille dans le mélange contenant de la tutie, avec l'intention d'y augmenter la dose du cuivre : ce qui rapprochait la teinte de l'alliage de la couleur de l'or.

Le quatrième signe (n° 4) répond à celui du cuivre, deux fois répété et assemblé par le signe du plomb, ainsi que le montre la traduction superposée : μολιβδόχαλκος κεκαυμένος, molybdochalque (cuivre-plomb) brûlé.

Le cinquième signe (n° 5) est celui de l'Écrevisse, ou du

(¹) J'ai déjà donné cette interprétation (*Origines de l'Alchimie*, p. 348); mais la lecture actuelle est plus correcte.

Digitized by Google

Scorpion, pourvu de huit pattes antérieures. Dans certains manuscrits (Saint-Marc), la queue se termine par un dard, à la façon du Scorpion; dans d'autres (2325 et 2327, par exemple), par un demi-cercle formant une sorte de pince. Ce signe porte au-dessus les mots : ἀργυρόχαλκος κεκαυμένος καὶ πεπηγμένος. Mais le dernier mot correspond au sixième signe. Le tout veut dire argyrochalque (cuivre-argent) brûlé et fixé.

Le signe de l'Écrevisse se rapporte probablement à l'opération par laquelle on préparait un semblable alliage, formé avec le cuivre uni au plomb que l'on prétendait changer en argent; sans doute en le blanchissant de façon à lui donner la couleur de l'argent. Si cette interprétation était acceptée, il s'agirait d'un blanchiment par le mercure ou l'arsenic, blanchiment opéré par sublimation et opération rétrograde dans l'appareil appelé καρκίνος, lequel est représenté par la *fig.* 15. On justifierait ainsi le signe de l'Écrevisse (καρκίνος) appliqué à la fabrication de l'alliage actuel.

Le septième signe (n° 7) est traduit par ἐμέριτος (divisé en parties?), mot dont le sens est incertain.

Le huitième signe (n° 8) par δραγμαί : drachme (poids).

Le neuvième signe (n° 9) signifie 14, et s'applique probablement au poids dont l'unité vient d'être indiquée : soit 14 drachmes.

Le dixième signe (n° 10) est une abréviation, traduite par τίτανος χαλκὸς τὸ πᾶν ὄστρακον : chaux-cuivre (peut-être en un seul mot), toute la coquille (de l'œuf philosophique).

Le onzième signe (n° 11) est traduit par τὸ πᾶν ὄστρακον, qui répète les derniers mots du signe précédent.

Le douzième signe (n° 12) est traduit par τίτανος (calcaire) et est suivi par

Le treizième (n° 13), χαλκοῦ, de cuivre : mot à mot, chaux de cuivre.

Digitized by Google

Puis viennent, en caractères ordinaires, les mots ὁ νοήσας μακάριος : celui qui aura compris sera heureux.

Dans cette formule, il s'agit de divers alliages et oxydes métalliques, ainsi que de l'œuf philosophique. Mais elle ne présente pas par elle-même un sens défini. C'était sans doute un memento hiéroglyphique, destiné à être complété par des explications orales. Elle figure dans un traité de Zosime et semble le dernier débris d'un ancien symbolisme, antérieur aux écrits alchimiques explicites que nous possédons, et qui représenterait le mode le plus ancien de la transmission traditionnelle de la Science (*voir* p. 158). Le sens a dû s'en conserver longtemps par tradition orale, comme le prouve le fait même de sa transcription sur la première feuille de garde du manuscrit, avec des formules magiques, que l'on prononçait sans doute pendant certaines des opérations. Une partie de ces dernières est même indiquée par le texte qui précède, lequel semble relatif au traitement des scories de plomb; puis viennent les mots magiques et la formule.

Au-dessous, toujours sur la même page de garde, se trouve reproduit un passage correspondant d'Olympiodore sur les scories : « Sachez que les scories dont on parle ci-dessus sont tout le mystère, etc. » Ce passage est imprimé dans le Traité d'Olympiodore (*Texte grec*, II, IV) et l'on a donné en appendice (*Texte grec*, II, IV *bis*) le texte même qui le précède.

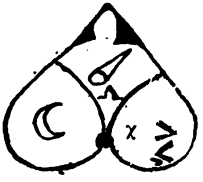
Voici le moment de rappeler les signes magiques de la Chrysopée de Cléopâtre (*fig.* 1), placée précisément en tête du Traité de Zosime, à la fin duquel figure la formule de l'Écrevisse. Ces signes, en effet, comparés à la formule, donnent lieu à quelques rapprochements utiles à noter. On y remarque, par exemple, un grand croissant pourvu de huit appendices linéaires, qui rappellent étrangement le signe de l'Écrevisse. La signification de ce double croissant semblerait dès lors la même, c'est-à-dire qu'il repré-

Digitized by Google

senterait la transformation (*fixation*) du cuivre amalgamé ou arsénié en argent, au sein d'un appareil à marche rétrograde. Le signe même de l'argent, ou plutôt celui du mercure, serait alors exprimé par le croissant régulier et sans appendice, situé à côté. Doit-on voir aussi dans les signes de la Chrysopée, placés à côté du serpent, les symboles (3) et (4) du cuivre et du molybdochalque de la formule de l'Écrevisse? Quoi qu'il en soit, il y a là un rapprochement singulier et digne d'intérêt, au point de vue de la filiation historique des symboles alchimiques.

Fig. 19. — Cette figure (manuscrit de Saint-Marc, fol. 5) est un symbole cordiforme, avec les signes de l'or,

Fig. 19.



Symbole cordiforme. — Décalque.

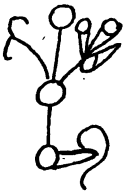
de l'argent, et peut-être d'autres métaux représentés à droite, tels que le cuivre, exprimé par la lettre χ (?); il se trouve à côté de la première ligne de Stephanus, écrit à l'encre rouge; il est contemporain du texte. Il semble que ce soit là un symbole de l'art de fabriquer l'or et l'argent. On croit utile d'en rapprocher les figures suivantes :

Fig. 23 et 24. — C'est un dessin mystique, formé par l'assemblage de divers signes destinés à représenter une opération chimique; on dirait une sorte d'équation chimique, analogue aux équations atomiques et renfermant, comme les nôtres, les symboles des corps intervenants. Le dessin se trouve au folio 47 verso du manuscrit 2327, vers la fin de la troisième Leçon de Stephanus, vis-à-

Digitized by Google

vis des mots : οὗτος ἐστὶν ὁ ἐτήσιος ὁ πάρερμος ὁ πολύχρωμος. « C'est la pierre étésienne, le support polychrome (des

Fig. 23.



Dessin mystique (2327). Décalque.

Fig. 24.

Dessin mystique (2325). Décalque.

teintures?). » Puis vient tout un développement mystique sur la pierre philosophale.

Le relieur du manuscrit, au XVIe siècle, a coupé une partie de la branche gauche du dessin. Mais il n'y avait là rien de particulier, comme le montre le manuscrit 2325 qui contient la même figure (fol. 46 verso). On a reproduit cette dernière à côté (*fig.* 24).

Telles sont les figures fournies par le manuscrit de Saint-Marc et les dessins congénères de ces figures, reconnus dans les autres manuscrits.

Figures du manuscrit 2327.

Étudions maintenant les figures propres du manuscrit 2327, en commençant par les figures mystiques.

Fig. 20. — Cette figure (manuscrit 2327, fol. 196) est celle du serpent Ouroboros (1). C'est le serpent qui se mord la queue, symbole des transformations indéfinies de la matière.

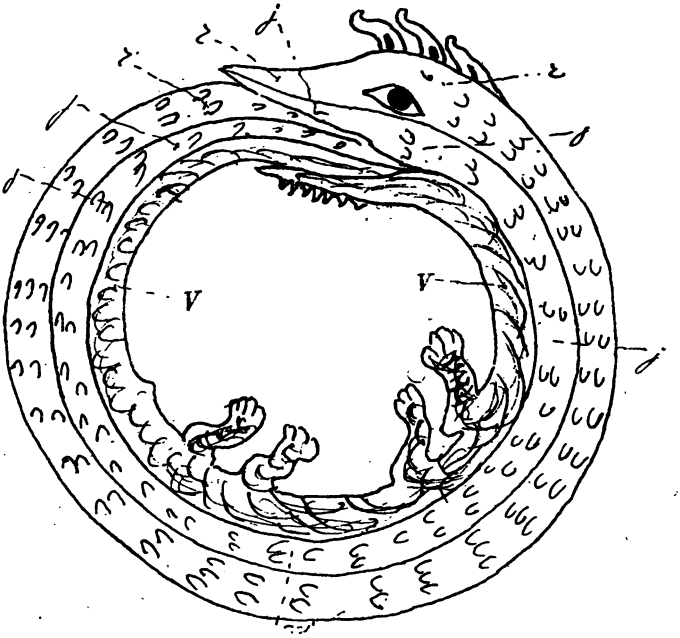
Il est formé de trois cercles concentriques, comme la figure supérieure de la Chrysopée de Cléopâtre; mais, de

(1) *Origines de l'Alchimie*, p. 59 et 256.

Digitized by Google

plus, il a ici trois oreilles et quatre pattes. La tête, les oreilles et l'anneau extérieur sont peints en rouge vif (*rrr*); le blanc de l'œil est blanc, la pupille noire; le premier anneau est écailleux. Le second anneau (moyen) est écailleux et jaune (*jjj*). L'anneau intérieur est d'un vert continu (*vv*), ainsi que les pattes. Ces couleurs d'ailleurs

Fig. 20.



Serpent Ouroboros. — D'après décalque.

ne répondent pas exactement à une description de Stephanus (Lettre à Théodore), d'après laquelle l'origine de la queue est blanche comme du lait; le ventre et le dos, couleur de safran; la tête, noir verdâtre. Il devait y avoir bien des variantes.

Au folio 279 du même manuscrit se trouve une seconde figure du serpent, avec un texte un peu différent : celui-ci

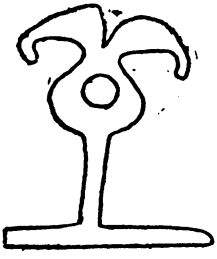
Digitized by Google

n'a que deux anneaux ou cercles; ses écailles sont mieux marquées.

Fig. 21. — Cette figure (manuscrit 2327, fol. 297 verso) représente le signe d'Hermès, assez informe; le folio a été remonté sur une bande blanche.

Fig. 22. — Cette figure renferme quatre images géométriques, destinées à commenter le texte du folio 106

Fig. 21.



Signe d'Hermès.
Décalque.

Fig. 22.

Images géométriques.
Décalque.

recto (manuscrit 2327). Elles existent aussi au manuscrit 2325 (fol. 111), au manuscrit 2275 (fol. 78 verso), etc. Elles rappellent notre atomisme géométrique.

Les figures qui suivent concernent des appareils nouveaux, dont il convient de comparer soigneusement les formes avec celles des figures correspondantes du manuscrit de Saint-Marc.

Fig. 25. — Cette figure (manuscrit 2327, fol. 81 verso) contient deux alambics et deux vases à digestion.

1° A gauche, on voit l'alambic à trois pointes (*tribicos*), dont la forme générale (sauf le nombre de becs) s'est rapprochée de celle des alambics modernes en verre, dits pélicans, usités au siècle dernier, et dont on fabrique encore aujourd'hui quelques échantillons.

Le matras ou chaudière porte d'ailleurs la même in-

Digitized by Google

scription que la *fig.* 5 (λωπὰς θείου ἀπύρου : matras contenant le soufre apyre); il est posé de même sur le feu (φῶτα).

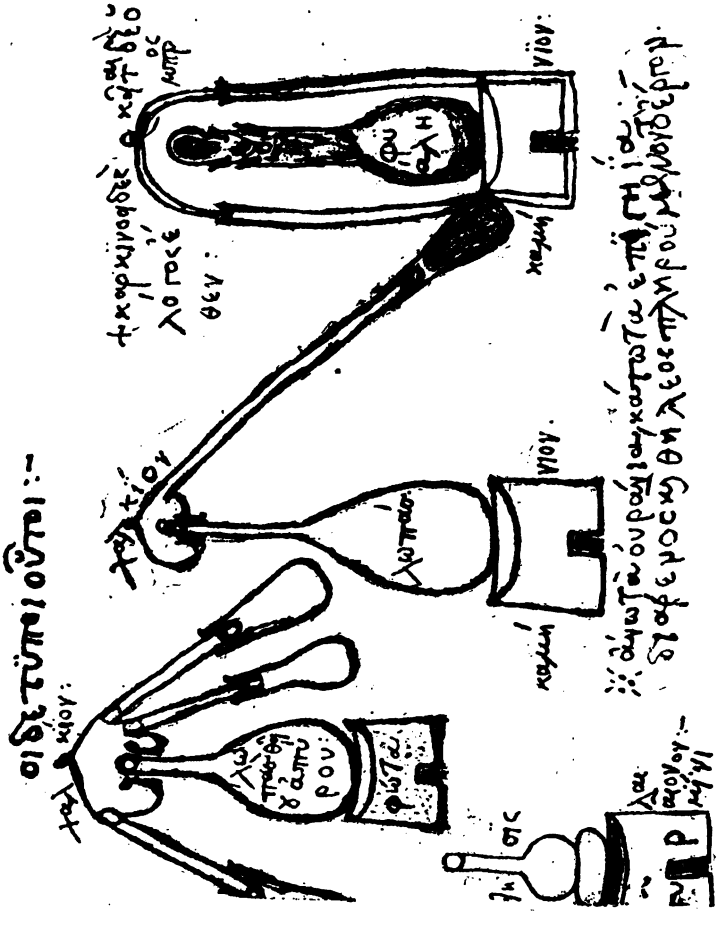


Fig. 25. Alambic et vases à digestion.

Le chapiteau est surmonté du mot χαλκίον (vase de cuivre) et les trois tubulures sont figurées cylindriques : l'un des trois récipients a été coupé par le relieur.

Digitized by Google

2° A côté se trouve un alambic à un seul bec, posé sur un fourneau [καμήνιον (*sic*)]; la forme générale en est la même. On doit le regarder comme équivalent à celui de la *fig.* 6, à cela près que le tube de ce dernier (σωλήν) est remplacé par un chapiteau (χαλκίον).

On donnera tout à l'heure une figure similaire (*fig.* 26), d'après le manuscrit 2327 (folio 221), laquelle n'est pas identique à la précédente et se rapproche de celle de Saint-Marc, plutôt que de nos alambics actuels.

Par contre, la forme de l'alambic est devenue à peu près identique à celle de nos vieux instruments (en verre) dans la figure, unique d'ailleurs et mal faite, du manuscrit 2252, copié au XVIIe siècle. Dans ce manuscrit, au-dessous des trois cercles concentriques et au début des Mémoires authentiques (γνήσια ὑπομνήματα) de Zosime, on aperçoit un alambic (βύκος ὑέλινος), sur un foyer (καύστρα), et un récipient condensateur à col étroit, λοπὰς ἢ ἄγγος στενόστομον (*sic*). On voit qu'il y a de légères variantes dans les inscriptions.

3° A gauche et en bas, dans la *fig.* 25 du manuscrit 2327, se trouve un appareil à digestion ou à cuisson, formé d'une fiole sur un bain de sable, chauffé par un fourneau (πῦρ).

La fiole est désignée par un mot coupé en deux par le relieur, et terminé par les syllabes τησις, tel que ὄπτησις (cuisson). L'inscription qui désigne le fourneau est également coupée en deux; mais on lit sur les trois lignes superposées les syllabes finales λαι — αῖον — μίνιον. Il est facile de reconnaître ici l'inscription de la *fig.* 12 : (πα) λαι (στι) αῖον (κα) μίνιον.

Il paraît donc que c'est là l'équivalent du bain de cendres destiné à chauffer la palette ou χηροταχίς. Mais la palette est tombée en désuétude et les opérations effectuées à l'origine avec son concours ont été simplifiées dans le cours des temps et réduites à de simples digestions; celles-

Digitized by Google

ci sont opérées également sur un bain de sable ou de cendres. La matière même, au lieu d'être placée sur une palette métallique, est déposée soit sur une pièce plate (*fig.* 26) ou conique (*fig.* 25), au-dessous du bouchon, soit même au fond de la fiole. Dans ces conditions, l'emploi de la palette constituait une complication inutile.

4° C'est ce que confirment le dessin et l'inscription placés à droite de la *fig.* 25. Nous avons ici une fiole, le mot φυάλη (*sic*) ayant passé du sens ancien *coupe* au sens moderne *fiole*.

Cette fiole est surmontée d'un bouchon ou tête, assez compliqué, au-dessous duquel il semble qu'il reste quelque indice de la kérotakis, sous l'apparence d'une pièce conique peu distincte. Le tout est enfermé dans une enceinte, formée d'un cylindre inférieur posé sur le fourneau, καμήνιον (*sic*), et d'une coupe hémisphérique renversée, qui constitue le haut du cylindre.

Il serait difficile de reconnaître à première vue que cet appareil a remplacé celui de la *fig.* 15, ou plutôt ceux des *fig.* 10 et 11; car la kérotakis a disparu. Mais la filiation des appareils résulte des inscriptions qui les accompagnent. En effet, on lit au-dessus du dessin (4°) de la *fig.* 25 les mots : καρκινοειδὲς κεῖται δὲ ὁ λόγος ἔμπροσθεν; c'est-à-dire la même inscription que sur la *fig.* 15. Ce serait donc là encore un appareil à digestion et distillation rétrograde, dans lequel les produits sublimés retombent sur la matière inférieure qui les a fournis : ainsi qu'il arriverait dans un appareil disposé pour blanchir le cuivre, par la sublimation réitérée du mercure ou de l'arsenic.

Ajoutons qu'on lit au-dessous de l'ensemble de ces appareils la formule mystique des opérations qui s'y accomplissaient : « En haut les choses célestes, en bas les terrestres; par le mâle et la femelle l'œuvre est accomplie » (manuscrit 2327, fol. 81 verso) : ἄνω τὰ οὐράνια,

Digitized by Google

κάτω τὰ ἐπιγηία, δι' ἄρενος καὶ θήλεος πληρούμενον τὸ ἔργον.

Fig. 26. — Cette figure (manuscrit 2327, fol. 221 verso) reproduit le dessin de la *fig.* 25, sauf variantes.

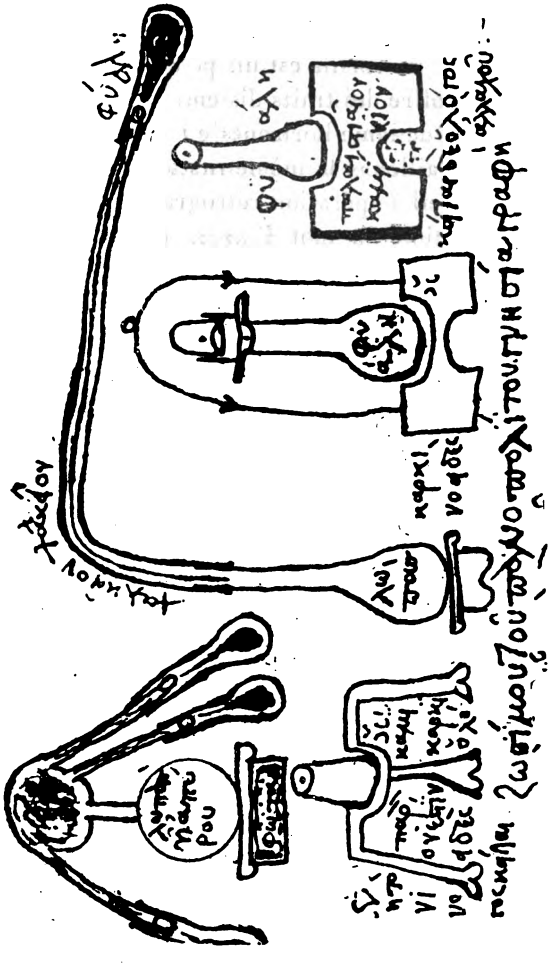


Fig. 26. Alambics et vases à digestion.

1° Le dessin à gauche et en haut (*tribicos*) est à peu près le même.

2° Le dessin de l'alambic à un seul bec offre une va-

Digitized by Google

riante, qui le rapproche de la *fig.* 6. Cette forme existe aussi, grossièrement dessinée, dans le manuscrit 2275 (fol. 57 verso).

3° Le dessin de la fiole à digestion, reporté ici tout à fait à gauche, est à peu près le même que dans la *fig.* 25.

4° Mais le dessin voisin est un peu différent. Le bouchon de la fiole offre des traits dissemblables, et peut-être un dernier reste de lame horizontale répondant à la kérotakis. Il porte d'ailleurs la même inscription, caractéristique d'un appareil à opération rétrograde, que la *fig.* 25; sauf la substitution du mot ἀλλαχοῦ (ailleurs) au mot ἔμπροσθεν.

5° A gauche, en bas, un vase à digestion (aludel mal fait?) sur un grand trépied, avec l'inscription : ἤγουν τὸ παρὸν καμίνιον ἐστὶν καρκινοειδὲς ὁ λόγος κεῖται. « Le présent fourneau est rétrograde; la description est ici. » (*Voir* p. 168, 172, 178 et 186.)

Fig. 27. — Cette figure (manuscrit 2327, folio 289 verso), répétée deux fois, est un alambic à tubulure unique.

Fig. 28. — Cette figure (manuscrit 2327, folio 33 verso) fait partie de l'ouvrage de Synésius et répond exactement au texte de l'auteur; c'est l'une des plus intéressantes, en raison de la date de cet ouvrage (fin du IVe siècle). Elle représente un alambic, sur une marmite servant de bain-marie (λέβης), portée elle-même sur un trépied. Elle rappelle tout à fait la disposition de nos appareils modernes.

A côté se trouvent les mots caractéristiques : συναρμόζεται τῷ βοταρίῳ ὑάλινον ἔργανον ἔχων μαστάριον. « On ajuste au matras inférieur (βοτάριον) un instrument de verre, en forme de mamelle (μαστάριον). » Cet instrument est muni d'une gorge, ou rainure circulaire, destinée à récolter les liquides condensés dans le chapiteau et à les conduire dans la tubulure qui aboutit au récipient. C'est un ap-

Digitized by Google

pareil qui est encore en usage aujourd'hui. Le sens jusqu'ici obscur des mots βοτάριον et μαστάριον se trouve précisé par ce texte et cette figure.

La figure manque d'ailleurs dans le manuscrit de Saint-Marc, quoique le texte soit le même; mais elle existe dans le manuscrit 2325 (XIIIe siècle). Le manuscrit 2275 la reproduit (fol. 16).

Fig. 29. — Elle reproduit le dessin fort élémentaire du même alambic, d'après le manuscrit 2325.

Fig. 27.

Petit alambic.
Décalque.

Fig. 28.

Alambic de Synésius.
Décalque.

Fig. 29.

Alambic de Synésius.
Décalque.

Tout ceci est fort important pour l'histoire de la distillation. A l'origine, on distilla le mercure, en le condensant simplement dans un chapiteau posé sur un pot (Dioscoride, Pline). Ce n'est que plus tard que l'on adapta une gorge à la partie inférieure, pour empêcher les liquides condensés de retomber dans le pot; puis cette gorge fut pourvue d'une tubulure, destinée à conduire au dehors le liquide condensé. On voit par le texte et par la figure conforme de Synésius que ces progrès étaient réalisés dès la fin du IVe siècle de notre ère. Rappelons que Synésius, dans une lettre à Hypatie, publiée parmi ses œuvres connues, a décrit aussi l'aréomètre, œuvre d'une science déjà avancée.

Digitized by Google

Fig. 30. — Cette figure (manuscrit 2327, fol. 112 verso), répétée deux fois, est une simple fiole.

Fig. 31. — Cette figure (manuscrit 2327, fol. 184 verso), malheureusement coupée par le relieur, se trouve vers la fin du poème de Théophraste. On y discerne un

Fig. 30

Fiole.
Décalque.

Fig. 31.

Alambic avec six appendices.
Décalque.

alambic, mais avec un appendice supérieur, fort singulier, dont la position rappelle la κηροταχίς. Il est muni de six lignes verticales, répondant au texte suivant : φέροντας τὰς ἓξ ζώνας ὡς τίγμα (*sic*) φάγαι. « Portant six ceintures (enveloppes) pour absorber la matière fondue. »

Figures du manuscrit 2325.

Les figures du manuscrit 2325 sont très intéressantes, parce qu'elles répondent à une époque intermédiaire (XIIIe siècle) entre celui de Saint-Marc et le n° 2327 de Paris. Elles sont, en général, conformes à celles du manuscrit de Saint-Marc, bien que le manuscrit 2325 n'en dérive certainement pas directement, comme je le montrerai. Il résulte de cette double circonstance que la date des dessins du 2325 est antérieure à la copie actuelle du manuscrit de Saint-Marc, et même à la date de ses prototypes immédiats; cependant ils doivent dériver tous les

Digitized by Google

deux de quelque source commune et plus ancienne. Quant au détail, le nombre, la forme et la dimension des parties des appareils sont assez différents, pour quelques-uns du moins. Le manuscrit 2325 contient en plus l'alambic de Synésius (*fig.* 29) et le dessin (*fig.* 24) mystique de la troisième Leçon de Stephanus. Par contre, les appareils à digestion y sont moins multipliés.

Nous avons donné les figures essentielles de ce manuscrit, notamment : la *fig.* 29 (fol. 23 verso) représentant l'alambic de Synésius, avec la chaudière (λέβης) et le feu (πῦρ).

La *fig.* 7 (*tribicos*) est analogue à celle du manuscrit de Saint-Marc (*fig.* 5). Toutefois les dimensions relatives du matras à soufre (λωπὰς θείου ἀπύρου), du tube vertical, du condensateur supérieur et des ballons qui recueillent le produit distillé sont différentes; le dessin de l'un de ces ballons a même disparu. — En outre, le mot πῦρ (feu) a remplacé καύστρα (foyer). La figure du tribicos, de même que toutes celles du manuscrit 2325, est beaucoup plus grossière que celles du manuscrit de Saint-Marc.

A côté se trouve également, très grossièrement dessiné, l'appareil distillatoire à large tube de cuivre (χαλκίον) de la *fig.* 6; mais j'ai jugé inutile de reproduire ce dessin du manuscrit 2325.

Au-dessous du tribicos, on voit la *fig.* 13 donnée plus haut : c'est celle d'un appareil à kérotakis, analogue à celui de la *fig.* 2. Mais le fourneau (παλαιστιαῖον καμίνιον) est plus petit et les condensateurs supérieurs (φιάλη), sur l'extérieur, sont plus gros. Les ponctuations, indicatrices de trous sur le bain-marie, couvrent un espace bien moindre. Le mot de kérotakis n'y figure pas.

Enfin, au-dessous du σωλὴν et du χαλκίον, on voit un autre appareil à kérotakis, reproduisant le καρκίνος de la *fig.* 15, avec des variantes trop légères pour que j'aie cru utile de le donner.

Digitized by Google

On remarquera que les figures sont moins nombreuses dans le manuscrit 2325 que dans le manuscrit de Saint-Marc ; elles sont d'ailleurs concentrées en tête du Mémoire de Zosime, dans le manuscrit 2325 aussi bien que dans le manuscrit 2327. Ce mode de distribution est évidemment plus moderne que celui du manuscrit de Saint-Marc.

Figures des manuscrits de Leide.

L'histoire des appareils alchimiques tire une nouvelle lumière de l'examen des manuscrits alchimiques grecs de Leide. L'un d'eux (*Codex Vossianus,* in-4°, n° 47), fort mal écrit d'ailleurs, reproduit presque toutes les figures du manuscrit de Saint-Marc, entre autres :

Les planches des signes, sauf quelques inversions ;

La Chrysopée de Cléopâtre de la *fig.* 1 (fol. 49 verso) ;

La double *figure* 4 et 4 *bis* du dibicos (fol. 50 verso) ;

La *fig.* 5 du tribicos (fol. 51 verso) ;

La *fig.* 6 de l'appareil distillatoire (fol. 51 verso) ;

La *fig.* 8 de la chaudière distillatoire (fol. 58 recto) ;

Les deux appareils cylindriques de nos *fig.* 10 et 11 (fol. 53 verso) ;

Les kérotakis de nos *fig.* 12 et 14 (fol. 52 verso) ;

La palette de la *fig.* 14 *bis* (fol. 53 recto) ;

La *fig.* 15 du vase à kérotakis, portant à côté le mot καρκινοειδές (fol. 55 verso) ;

Les récipients de la *fig.* 16 (fol. 55 verso) ;

Le vase à kérotakis cylindrique de la *fig.* 17 (fol. 55 verso) ;

La *fig.* 19 cordiforme (fol. 51 recto) ;

La formule magique de l'Écrevisse (*fig.* 18), avec son explication (fol. 70 recto), fidèlement copiée.

Il est clair qu'il s'agit dans tout ceci d'une simple copie, directe ou indirecte, des figures du manuscrit de Saint-Marc.

Digitized by Google

L'autre manuscrit de Leide est noté XXIII. Ru. 6 (ayant appartenu à Ruhnkenius); il a été écrit au XVIIe siècle et est fort analogue par sa table, laquelle forme une grande partie de son contenu, à notre manuscrit 2327. Il en reproduit textuellement tout le tableau des signes.

Aux folios 21 et 22, il renferme diverses figures pareilles, avec des variantes dans les inscriptions et dans les dessins dont quelques-unes fort importantes. Je vais les signaler :

Folio 21 : alambic de Synésius, conforme à la *fig.* 28 ci-dessus; mais il porte quatre mots, au lieu du seul mot λέβης inscrit au manuscrit 2327, mot qui se retrouve d'ailleurs aussi sur la marmite, dans le manuscrit Ru. On y lit, en outre : λωπὰς sur le matras, φιάλη sur le chapiteau, δοχεῖον sur le récipient.

Au-dessous on voit cinq dessins intéressants, savoir, de gauche à droite :

1° Un alambic à une pointe, correspondant à celui des *fig.* 3 et 25. Il porte les mots καμίνιον sur le fourneau, λωπάς sur le matras. La forme du chapiteau indique très nettement que c'est une fiole renversée, dont le col entoure celui du matras, les lignes des deux cols n'étant pas confondues. — Cette différence ne m'a pas paru assez grande pour exiger la reproduction du dessin.

2° Un alambic, sans chapiteau, mais à large tube, répondant à celui des *fig.* 6 et 26. On y lit les mots καμίνιον sur le fourneau, φιάλη sur le matras, χαλκεῖον (*sic*) sur le gros tube; le récipient n'a pas de nom. Ces mots ne coïncident pas exactement avec ceux des *fig.* 6 et 26; ce qui montre que le manuscrit Ru. n'a pas été copié directement sur les nôtres.

3° Au-dessous de ce dessin, un matras à digestion (φιάλη), sur un bain de sable, chauffé sur un fourneau (παλαιστιαῖον καμίνιον), avec l'indication ἕψησις, comme dans la *fig.* 25.

4° Une fiole à digestion, recouverte d'une sorte de

Digitized by Google

cloche, reproduisant à peu près identiquement la fiole de la *fig.* 26, avec les mêmes appendices à la partie supérieure; appendices dérivés, comme je l'ai établi, de la kérotakis (*fig.* 12 et 15). La seule inscription qui existe dans ce dessin est placée sur le fourneau : καμίνιον παλαιστιαῖον. Ces mots confirment l'opinion qu'il s'agit d'une transformation de l'appareil des *fig.* 12 à 15.

5° Enfin, à la droite, on voit le petit trépied de la Chrysopée de Cléopâtre (*fig.* 1). Au-dessous sont les mots ἐν βολβίτοις (dans le fumier). Ces mots sont caractéristiques. En effet, ils montrent qu'il s'agit d'un appareil destiné à être maintenu en digestion à une douce chaleur, au milieu du fumier en fermentation. Cet appareil est posé sur un trépied et paraît identique à celui qui est dessiné à gauche, au-dessous du tribicos, dans la *fig.* 26.

En somme, ces cinq dessins sont les mêmes que ceux des *fig.* 25 et 26; ils répondent à ceux des *fig.* 2 et 3, lesquelles sont eux-mêmes des dérivés faciles à reconnaître des dessins de la *fig.* 1 (Chrysopée de Cléopâtre).

Toute la filiation des figures apparaît ainsi, de plus en plus clairement, grâce au détail des dessins et des inscriptions.

L'étude des dessins de la feuille 22 du manuscrit XXIII Ru. 6 de Leide permet de pousser plus loin et d'établir d'une façon directe la relation entre les appareils des alchimistes grecs et ceux des Arabes, tels qu'ils figurent dans les ouvrages de Geber. Ces dessins sont une sorte de doublets de ceux de la feuille 21; précisément comme dans le manuscrit 2327, les dessins de la *fig.* 26 (fol. 221 verso) sont les doublets de ceux de la *fig.* 25 (fol. 81 verso). Cette répétition du même système d'appareils, qui semblerait à première vue due à une inadvertance du copiste spécial du manuscrit 2327, doit en réalité résulter d'une répétition plus ancienne, puisqu'elle se retrouve dans un manuscrit en somme assez différent, quoique de

Digitized by Google

même famille. Décrivons ces dessins du manuscrit Ru. de Leide.

On y voit :

1° Un tribicos, avec son matras (λωπάς θείου ἀπύρου), son chapiteau (χαλκεῖον), ses trois tubulures et récipients, et son fourneau (καμίνιον). La jonction du chapiteau au matras indique très clairement, comme plus haut, l'emboîtement de deux vases tout à fait distincts.

2° A droite, le dessin d'un alambic à une seule tubulure, reproduction du numéro 1° de la série précédente, c'est-à-dire des *fig.* 3, 25, 26, portant notamment les trois inscriptions du dessin central de la *fig.* 25.

3° Au-dessous, à gauche, le matras (λωπάς) à digestion (ὄπτησις), posé sur le παλαιστιαῖον καμίνιον.

4° Les deux dernières figures sont si caractéristiques que je vais les reproduire.

Fig. 32. — Vase à digestion.

La figure de droite reproduit l'appareil à digestion des *fig.* 25 et 26, placé de même sous une enveloppe générale en forme de cloche. Les petites oreilles, situées à droite et à gauche de la lettre β, s'étendent jusqu'à l'enveloppe et la touchent, de façon à marquer la division de cette enveloppe en deux portions superposées, telles qu'elles sont dessinées en effet dans les *fig.* 25 et 26. Cette enveloppe générale semble avoir été symbolisée par la dénomination de l'œuf philosophique. D'autre part, les trois portions intérieures de cet appareil à digestion sont dessinées à côté, séparées et superposées, de façon à en montrer nettement tout l'ajustement.

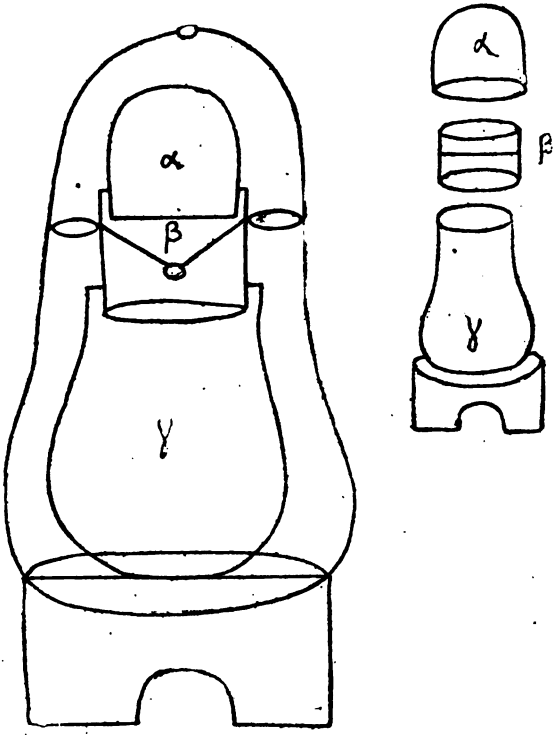
Avant d'en discuter la signification, donnons les inscriptions correspondantes. Elles sont d'une grécité de très basse époque. Sur le dessin de droite, la panse du matras y porte les mots : ὅμοιον ἔνε τοῦτο μετὰ τρία κομάτια (*sic*), c'est-à-dire : « ceci reproduit les trois segments séparés du dessin qui est à côté. »

Digitized by Google

Sur le fourneau, on lit : ἐν βολβίτοις καμίνιον, c'est-à-dire : « fourneau entouré de fumier. »

Au-dessous de l'ensemble de ce dessin : καρκινοειδὲς κεῖται δὲ ὁ λόγος ἔμπροσθεν : « appareil rétrograde ; la des-

Fig. 32.



Vase à digestion. — D'après un dessin.

cription est au-dessus. » Rappelons que ces mots caractéristiques se trouvent à côté du matras analogue des *fig.* 25 et 26 et de l'appareil à kérotakis de la *fig.* 15.

Sur le côté, on lit, inscrits verticalement, les mots : ἐναταλωνάσι φιλίαζῃ κατὰ τὰ τρία κομάτια, c'est-à-dire : « dans

Digitized by Google

les trois segments, on ramollit et l'on combine (les matières). »

Venons au dessin de gauche, qui représente les trois segments séparés, avec lettres correspondantes. On lit à côté, inscrits verticalement, les mots : τοῦτ' ἐμπνέης τὸ ἄλον καὶ τὸ ἄλον ἐνκατάλῳ ἡ πρῶτος, δεύτερον, τρίτον (*sic*) ; c'est-à-dire : « voici l'un des vases où l'on évapore, et l'autre où l'on ramollit ; c'est-à-dire le 1er, le 2e, le 3e (segment). »

Ces inscriptions confirment exactement les opinions émises plus haut, relativement à l'usage de cet appareil. D'après lesdites inscriptions, en effet, il répond aux *fig.* 12, 14, 15, c'est-à-dire aux appareils à kérotakis. Il suffit d'imaginer que les appareils placés au sommet des *fig.* 12 et 15 ont été enveloppés par la sphère de la partie inférieure, pour comprendre les *fig.* 25 et 26 : c'est toujours là l'appareil rétrograde, destiné au blanchiment du cuivre par le mercure ou par l'arsenic sublimé. Ajoutons que les trois segments intérieurs ne sont autre chose que les trois parties des *fig.* 10 et 11 du manuscrit de Venise, représentant des vases à digestion cylindriques. De même la *fig.* 17, qui en exprime une forme un peu différente, donnant en quelque sorte la transition entre la *fig.* 10 et les *fig.* 12, 14 et 15.

Mais la *fig.* 32 nous permet d'aller plus loin et d'établir que ces appareils correspondent à l'aludel de Geber et des alchimistes arabes. Il suffit, pour s'en assurer, de jeter un coup d'œil sur les dessins des aludels (*fig.* 33).

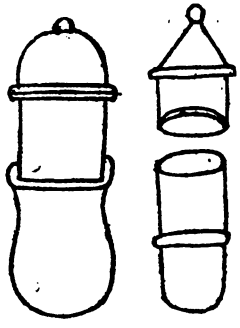
Nous avons ici les trois segments à digestion des alchimistes grecs ; avec cette différence pourtant que les deux segments inférieurs sont réunis en un seul morceau dans les dessins des aludels. Le couvercle s'ajustait à frottement doux sur la paroi de la région moyenne : et cela dans une portion considérable de sa hauteur. Les deux morceaux extrêmes sont terminés chacun par une cou-

Digitized by Google

ronne ou bague extérieure, l'une se superposant à l'autre, de façon à compléter la jonction. Tout ceci est décrit en détail dans l'ouvrage de Geber.

Le couvercle offre deux formes différentes : l'une hémisphérique, l'autre conique. Ces aludels étaient en verre.

Fig. 33.



Aludel des Arabes.

Cette figure est tirée de la *Bibliotheca chemica* de Manget (t. I, p. 540, *fig.* 2; Genève, 1702).

Dans la même planche de l'ouvrage précédent, sont représentés le fourneau, au centre duquel on plaçait l'aludel, ainsi qu'un autre type d'aludel, changé en alambic par l'adaptation d'un tube à son chapiteau, le tout chauffé à la partie inférieure à l'aide d'un fourneau, etc.

La description de ces appareils existe, en traduction latine, dans le second Livre de l'ouvrage de Geber, intitulé : *De principiis magisterii et perfectione.* Ce Livre peut servir sur quelques points de commentaire aux traités de Zosime sur les fourneaux et instruments; il continue et développe la tradition des alchimistes grecs; non sans y ajouter d'ailleurs bien des choses nouvelles. Mais cette comparaison nous mènerait trop loin.

Quoi qu'il en soit, on voit que ces diverses figures jettent un grand jour sur les pratiques et appareils des an-

Digitized by Google

ciens alchimistes, et sur les changements que ces appareils et ces pratiques de distillation des liquides et d'attaque et coloration des métaux par les vapeurs sublimées du soufre, du mercure et de l'arsenic, ont éprouvés dans le cours des temps.

NOUVELLE RÉACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM. SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE GRASSE;

PAR M. A. COMBES.

INTRODUCTION.

Le chlorure d'aluminium est, entre les mains de MM. Friedel et Crafts, devenu un admirable agent de synthèse. La méthode générale, qu'ont décrite ces savants, est trop connue pour qu'il soit utile de la rappeler ici ; la chimie de la série aromatique leur est redevable de progrès énormes et le nombre des composés dont ils l'ont enrichie est immense.

Le but que j'ai poursuivi dans l'achèvement de ce travail n'est pas de faire, dans la série aromatique, une application de plus d'une méthode connue, mais de faire connaître un procédé nouveau applicable à la série grasse. Le chlorure d'aluminium, qui se prête si bien aux synthèses les plus diverses dans la série aromatique, n'a, malgré le nombre considérable de chimistes qui ont appliqué la méthode générale de MM. Friedel et Crafts, jamais été utilisé pour produire régulièrement des synthèses dans la série grasse. Peu de choses nouvelles, d'ailleurs, ont été ajoutées par d'autres, aux travaux et aux prévisions des deux illustres chimistes.

On sait cependant, et cette remarque est due aux mêmes auteurs, que le chlorure d'aluminium exerce une vive ac-

Digitized by Google

tion sur les chlorures alcooliques : en le faisant agir sur le chlorure d'amyle par exemple, ils ont obtenu (1) des hydrocarbures extrêmement divers, depuis le méthane jusqu'à des composés dont le point d'ébullition dépasse 400°. Cette action n'a cependant pu, jusqu'ici, être utilisée pour fournir à volonté un composé donné de la série grasse (2).

Dans le travail qui suit, je me propose de faire connaître une nouvelle réaction générale du chlorure d'aluminium, réaction qui fournit en quantités presque théoriques des composés organométalliques complexes dont la destruction, dans des conditions variées, donne de nombreux composés, pour la plupart nouveaux et appartenant à la série grasse.

Avant de commencer l'étude détaillée de la réaction et des produits qu'elle fournit, il ne paraît pas inutile de jeter un coup d'œil d'ensemble sur les résultats auquels m'a conduit cette étude, et sur la marche générale de ce travail.

On est frappé, quand on cherche à appliquer la méthode de MM. Friedel et Crafts à un chlorure d'acide, et même en général à un composé chloré renfermant de l'oxygène, de voir combien les rendements sont parfois faibles; il paraissait donc intéressant de rechercher si le chlorure d'aluminium ne réagirait pas directement sur ces composés et ne les empêcherait pas ainsi de se souder au noyau aromatique en présence duquel ils se trouvent. J'ai, par conséquent, été amené à faire réagir les chlorures d'acides sur le chlorure d'aluminium seul. Par la suite, j'ai cherché à appliquer cette réaction à une aldéhyde chlorée, le chloral.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. 1.

(2) M. Köhnlein a cependant obtenu le propane par l'action du chlorure d'aluminium sur l'iodure de propyle secondaire (*Berichte*, 16, 561).

Digitized by Google

Dans ces conditions, on observe la production d'une série de composés organométalliques cristallisés et parfaitement stables, qui résultent de l'union du chlorure acide et du chlorure d'aluminium, en même temps qu'il s'élimine de l'acide chlorhydrique.

Mais, si l'on vient à détruire par l'eau ces combinaisons, on obtient une classe de corps entièrement nouveaux : les acides diacétoniques à chaîne normale, dont il n'existait aucun représentant dans la chimie de la série grasse. Le premier de ces acides, que, pour rappeler sa constitution, j'ai appelé acide *acétylacétylacétique*, n'est pas stable à l'état de liberté, mais j'en ai obtenu les éthers.

Quand on cherche à l'isoler, il se dédouble en donnant naissance à un composé nouveau, l'*acétylacétone*, qui est une diacétone nouvelle. Il n'en existait jusqu'à présent qu'un très petit nombre; en partant de celle-ci, j'ai pu donner un procédé pour en dériver la série complète de ses homologues.

L'hydrogénation de ces diacétones fournit une série de glycols nouveaux; j'ai étudié celui qui dérive de l'acétylacétone; dans cette même hydrogénation, il se produit un alcool tétratomique qui est au glycol ce que la pinacone est à l'alcool isopropylique. J'ai également obtenu des combinaisons organiques exemptes de chlore et renfermant de l'aluminium, composés parfaitement définis, cristallisés, d'une constitution très intéressante. A côté de ces synthèses de composés tous nouveaux, quelques autres sont venues se placer, parmi lesquelles je citerai celle des acétones simples, et par conséquent de la série des alcools secondaires.

Je ne pouvais espérer dans ce premier travail épuiser un sujet aussi complexe et encore complètement inexploré. Aussi ai-je cherché à faire ressortir, avant tout, la généralité de la réaction que j'ai découverte et de la méthode

Digitized by Google

que je vais décrire. Je montrerai qu'on peut encore lui demander de nombreuses synthèses, celles qu'on pourra effectuer au moyen des éthers, des acides diacétoniques, et des diacétones que je décris, sont vraisemblablement en nombre considérable (1).

Ce travail a été entrepris et achevé dans le laboratoire de M. Friedel; l'intérêt qu'il n'a cessé de témoigner à cette étude, et les conseils qu'il m'a prodigués, n'ont pas peu contribué à m'aider dans l'achèvement de ma tâche. Je ne saurais lui en exprimer ici trop vivement toute ma reconnaissance. Je considérerai comme une récompense suffisante de mes efforts l'honneur d'avoir ajouté un chapitre intéressant à l'histoire du chlorure d'aluminium, si magistralement écrite par lui, et à laquelle il semblait qu'il ne restait rien à ajouter.

CHAPITRE I.

DESCRIPTION DE LA RÉACTION.

La manière de procéder restant la même, quel que soit le chlorure d'acide que l'on emploie, je vais prendre pour exemple le chlorure d'acétyle, qui est le premier dont je me sois occupé; je ne reviendrai sur cette première préparation que dans le cas où il est nécessaire de la modifier un peu.

Quand on projette dans du chlorure d'acétyle maintenu à une température d'environ 40° à 50° du chlorure d'aluminium anhydre, par petites portions, on constate immédiatement un vif dégagement d'acide chlorhydrique,

(1) Postérieurement à l'entreprise de ce travail, j'ai vu que M. Vinogradow avait indiqué (*Journal de la Société chimique russe*, t. XVI, p. 237) que le chlorure d'acétyle se combine au chlorure d'aluminium pour donner le composé $(C^2H^2O^2)^4Al^2Cl^6$, que l'eau détruit en fournissant de l'acétone et de l'acide carbonique. Sauf le fait du dégagement d'acide carbonique, tout cela est inexact.

Digitized by Google

qui cesse bientôt pour reprendre quand on ajoute une nouvelle quantité de chlorure d'aluminium. En même temps, on voit ce dernier se dissoudre dans le chlorure d'acétyle, peu à peu la masse s'épaissit et finit par devenir complètement pâteuse, de sorte qu'il est impossible de faire réagir sur l'excès de chlorure d'acétyle de nouvelles quantités de chlorure d'aluminium.

On constate que la masse vitreuse obtenue ainsi se décompose complètement en présence de l'eau, en dégageant de l'acide chlorhydrique, et qu'elle ne supporte pas sans se charbonner une élévation de température supérieure à 100°.

Afin d'isoler la matière solide qui paraît prendre naissance dans cette réaction, j'ai dilué le chlorure d'acétyle avec du chloroforme, que le chlorure d'aluminium n'attaque pas. Le mélange est maintenu au bain-marie, à la température de 50° environ, dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant et muni d'un tube large permettant d'introduire le chlorure d'aluminium; un tube abducteur placé à la suite du réfrigérant permet d'absorber l'acide chlorhydrique dégagé, dans une fiole tarée contenant de la lessive de soude.

On ajoute le chlorure d'aluminium par portions de 10^{gr} environ: chaque addition provoque un vif dégagement d'acide chlorhydrique; en même temps on voit se déposer sur les parois du ballon de petites paillettes transparentes à structure cristalline. Au bout de quelque temps, le dégagement d'acide chlorhydrique ne se produit plus quand on ajoute une nouvelle portion de chlorure d'aluminium: l'opération est terminée, et le composé solide immergé dans le chloroforme remplit le fond du ballon.

Cette manière de procéder permet de déterminer exactement quelles sont les proportions relatives des chlorures d'acétyle et d'aluminium qu'il convient d'employer. Cette détermination une fois faite, j'ai modifié mon appareil,

Digitized by Google

de manière à rendre la préparation plus rapide : tout le chlorure d'aluminium nécessaire à la réaction est placé dans le ballon chauffé au bain-marie, et l'on verse par-dessus le chloroforme destiné à diluer le chlorure d'acétyle ; ce dernier est ajouté goutte à goutte au moyen d'un tube à brome ; le ballon est toujours suivi d'un réfrigérant ascendant et l'acide chlorhydrique dégagé est absorbé dans la lessive de soude.

L'opération, une fois réglée, peut marcher d'une manière continue : il n'y a pas d'autres précautions que d'agiter de temps en temps le ballon pour empêcher le chlorure d'aluminium de se recouvrir d'une couche de composé organométallique qui arrêterait la réaction.

On peut ainsi opérer sur d'assez grandes quantités : cependant, il est inutile d'employer plus de 200^{gr} de chlorure d'acétyle à la fois, parce que les rendements diminuent très notablement quand on cherche à dépasser beaucoup cette limite. Dans ces conditions, la réaction est terminée au bout de deux heures. Une seule modification peut y être introduite dans la pratique : c'est le remplacement du chloroforme par le sulfure de carbone.

Étude de l'action du chlorure d'acétyle sur le chlorure d'aluminium.

Un grand nombre d'expériences ont été faites pour déterminer quelles sont les quantités des deux chlorures qui entrent en réaction ; je citerai la suivante :

158^{gr} de chlorure d'acétyle, dilués dans 522^{gr} de chloroforme, ont été additionnés par fractions successives de 91^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre, la réaction était, après les derniers grammes ajoutés, complètement terminée.

Ces proportions correspondent sensiblement à 6 molécules de chlorure pour 1 de chlorure d'aluminium ; le rap-

Digitized by Google

port théorique serait de 157^{gr} du premier pour 89^{gr} du second.

Il est important de s'assurer, tout d'abord, que le chloroforme n'intervient pas dans la réaction : pour vérifier cela, on a décanté le chloroforme en excès, soit 271^{gr}; puis le ballon taré a été maintenu à la température de 80°-90°, et l'on a fait passer pendant plusieurs heures un courant d'acide carbonique sec, jusqu'à ce que le ballon ne perdît plus de son poids. Le chloroforme ainsi entraîné pesait 247^{gr} : la totalité de ce corps qui a été retrouvée est donc de 518^{gr}, sur 522^{gr} employés. On peut donc affirmer qu'il n'intervient que comme dissolvant.

L'acide chlorhydrique dégagé a été dosé à plusieurs reprises, mais il est difficile d'en avoir une évaluation exacte à cause de la volatilité considérable du chlorure d'acétyle. Dans l'expérience qui précède, il en a été recueilli 61^{gr}; c'est-à-dire un peu plus des $\frac{2}{3}$ de ce que peut donner la totalité du chlorure d'acétyle employé. Il semble donc que la réaction que je viens de décrire se passe entre 6 molécules de chlorure d'acétyle et 1 de chlorure d'aluminium, avec élimination de 4 molécules d'acide chlorhydrique.

La matière solide ainsi préparée est blanche, formée de petites lamelles transparentes sans formes géométriques facilement déterminables, mais agissant vivement sur la lumière polarisée. Elle est d'une extrême altérabilité à l'air humide, et s'effleurit presque immédiatement. L'eau la décompose avec une extrême violence en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Chauffé, ce composé se détruit sans fondre à une température un peu supérieure à 100°. Cependant, dans un tube fermé et rempli au préalable d'acide chlorhydrique sec, j'ai pu le porter à la température de 125°, à laquelle il devient pâteux, puis se décompose complètement.

Digitized by Google

Un échantillon recueilli immédiatement après l'évaporation du chloroforme, et placé en tube scellé, a été soumis à l'analyse :

I.	Matière employée....	0,4077
	Acide carbonique....	0,3605
	Eau.....	0,0749
II.	Matière employée....	0,4640
	Chlorure d'argent...	0,8987
III.	Matière employée....	0,3210
	Chlorure d'argent...	0,6212
IV.	Matière employée....	1,1684
	Alumine.....	0,2283
V.	Matière employée....	1,3008
	Alumine.....	0,2397

Ce qui conduit à la composition centésimale suivante :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé pour $C^{12}H^{14}O^{6}Al^{2}Cl^{8}$
C...	24,11	»	»	»	»	24,28
H..	2,04	»	»	»	»	2,36
Cl..	»	48,35	47,55	»	»	47,89
Al..	»	»	»	10,27	9,84	9,29

Ces chiffres s'accordent sensiblement avec la formule $C^{12}H^{14}O^{6}Al^{2}Cl^{8}$, ce qui montre bien que la réaction se passe entre 6 molécules du chlorure organique pour 1 de chlorure d'aluminium ; les différences qui existent entre les dosages d'aluminium et de chlore et les chiffres théoriques s'expliquent aisément, si l'on observe qu'il est à peu près impossible d'éviter que de petites parcelles de chlorure d'aluminium inattaqué ne se trouvent çà et là disséminées, dans la masse, ou qu'une certaine quantité d'alumine, que contient toujours le chlorure d'aluminium commercial, n'y soit également renfermée.

Il n'y a que 4 molécules d'acide chlorhydrique déga-

Digitized by Google

gées pendant la réaction, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$6(C^2H^3OCl) + Al^2Cl^6 = 4HCl + C^{12}H^{14}O^6Al^2Cl^6.$$

Quel est le mécanisme de la réaction ? Peut-on se faire une idée de la constitution de ce composé d'apparence si complexe ?

Il paraît d'abord difficile de répondre à ces deux questions ; cependant, si l'on tient compte de ce fait qu'il ne se dégage dans la réaction que 4 molécules d'acide chlorhydrique, et si l'on étudie attentivement les produits de l'action de l'eau sur ce composé organométallique, on peut donner une théorie probable de sa formation.

Quand on traite par un excès d'eau le composé $C^{12}H^{14}O^6Al^2Cl^6$, il se dissout avec une vive effervescence ; la solution aqueuse colorée en rouge abandonne un composé dont la formule brute est $C^5H^8O^2$; et j'établirai plus loin que ce corps a la constitution représentée par le schéma suivant :

$$CH^3-CO-CH^2-CO-CH^3.$$

Dans cette réaction il ne se produit pas d'autre composé organique.

La production d'un corps contenant 5 atomes de carbone seulement laissait supposer que dans une des phases de la réaction il y a départ d'acide carbonique. J'ai cherché immédiatement à vérifier ce fait ; pour cela 50^{gr} du composé organométallique ont été placés dans un ballon muni d'un tube de sûreté permettant d'introduire de l'eau ; un tube abducteur obligeait les gaz dégagés à traverser une série de flacons laveurs contenant une solution ammoniacale de chlorure de baryum ; enfin un tube à dégagement permettait de recueillir les gaz qui passaient à travers les flacons laveurs.

J'ai ajouté de l'eau par petites portions ; la réaction fort

Digitized by Google

vive qui se manifeste est accompagnée d'un dégagement gazeux considérable, et il se produit immédiatement dans la solution de baryum un abondant dépôt de carbonate de baryte. Ce dernier a été recueilli, lavé et pesé; il y en avait 31^{gr}, ce qui correspond sensiblement à 2 molécules d'acide carbonique dégagées pour une du composé organométallique employée. Il ne se produit en même temps pas d'autre composé gazeux que de l'acide chlorhydrique. Le dédoublement s'effectue donc comme l'exprime l'équation suivante :

$$C^{12}H^{14}O^6Al^2Cl^8 + 8H^2O = 2(C^5H^8O^2) + 2CO^2 + Al^2(OH)^6 + 8HCl.$$

On peut faire deux hypothèses seulement pour expliquer la soudure de trois radicaux acétyle et leur liaison avec le chlorure d'aluminium.

1° Une molécule de chlorure d'acétyle s'unit à l'aluminium par l'intermédiaire de l'oxygène, et le chlore déplacé se porte sur le carbone dont une atomicité a été ainsi rendue libre; le composé ainsi obtenu réagit à son tour sur une molécule de chlorure d'acétyle, puis sur une seconde en perdant de l'acide chlorhydrique. Le même phénomène se passant sur trois autres molécules de chlorure d'acétyle, on a bien élimination de quatre molécules d'acide chlorhydrique et soudure de trois radicaux acétyle; le schéma suivant exprime cette hypothèse.

$$(C^2H^3OCl)^6 + Al^2Cl^6 = \left(CH^3 - CO - CH^2 - CO - CH^2 - \overset{\displaystyle Cl}{\underset{\displaystyle Cl}{\overset{/}{\underset{\backslash}{C}}}} - O \right)^2 Al^2Cl^4 + 4HCl.$$

Les radicaux soudés au reste Al^2Cl^4 doivent, en pré-

Digitized by Google

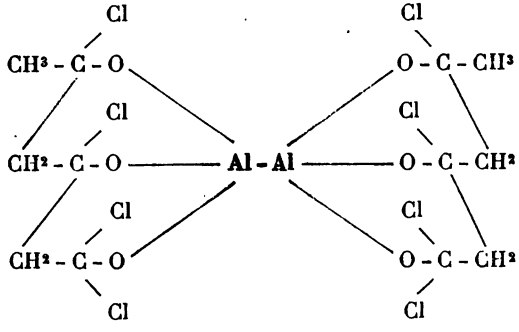
sence de l'eau, se comporter comme des chlorures d'acide, et, par conséquent, engendrer l'acide

$$CH^3 - CO - CH^2 - CO - CH^2 - CO\,OH,$$

qui se dédoublerait immédiatement en acide carbonique et le composé $C^5H^8O^2$. Ces diverses hypothèses sont justifiées par la connaissance de la constitution de ce composé $C^5H^8O^2$ et seront d'ailleurs démontrées d'une manière complète plus loin.

2° On peut encore supposer que les six molécules de chlorure d'acétyle qui entrent en réaction sont toutes les six liées au chlorure d'aluminium par l'oxygène, et le chlore déplacé, s'emparant de l'hydrogène du chlorure d'acétyle, souderait ces radicaux trois à trois; mais il faudrait ainsi supposer que les deux groupes $AlCl^3$ du chlorure d'aluminium sont distincts l'un de l'autre, sans quoi on ne comprendrait pas qu'il y ait soudure de trois radicaux seulement au lieu de six.

Le schéma suivant fera bien comprendre cette idée :



L'élimination d'acide chlorhydrique n'est toujours que de quatre molécules, et l'action de l'eau sur un pareil composé serait absolument le même que sur le précédent.

Il n'est pas possible de décider entre ces deux consti-

Digitized by Google

tutions; j'avais pensé à remplacer le chlorure d'acétyle par le bromure, espérant que, si la première hypothèse est la vraie, il ne se dégagerait que de l'acide bromhydrique pendant la formation du composé organométallique. Dans le second cas, au contraire, il devrait se dégager seulement de l'acide chlorhydrique, ou un mélange des deux. On constate que la réaction se fait d'une manière très régulière, et l'on obtient un corps solide blanc, tout à fait semblable à celui que fournit le chlorure d'acétyle; seulement il contient à la fois du brome et du chlore, et cela en proportions variables.

Quant aux gaz dégagés, ils sont formés par un mélange d'acides bromhydrique et chlorhydrique, à peu près dans le rapport de une molécule du premier pour deux du second.

Mais ce fait ne peut être considéré comme écartant la première hypothèse sur la constitution du composé organométallique, parce que l'acide bromhydrique transforme avec la plus grande facilité le chlorure d'aluminium en bromure; et que, en conséquence, même dans cette hypothèse, il peut se dégager de l'acide chlorhydrique.

Action de la benzine sur le composé organométallique.

Il était intéressant de savoir si le composé que je viens de décrire est susceptible de réagir sur la benzine, et s'il produit directement la soudure des radicaux gras qu'il contient avec les noyaux benzéniques. J'ai fait bouillir pendant longtemps de la benzine pure et sèche avec ce composé organométallique, sans observer qu'il se produisît rien; la benzine ne s'est pas colorée, et le corps solide est resté inaltéré. J'ai alors chauffé le mélange, dans lequel la benzine était en grand excès, en tubes scellés à

Digitized by Google

la température de 100° à 110°. Après quelques heures, la benzine est fortement colorée; on agite avec de l'eau pour détruire le composé organométallique, s'il en reste, et l'on sépare la couche de benzine qui surnage. Distillée, cette dernière laisse un léger résidu exhalant l'odeur du méthylphénylcarbonyle; en le distillant, on obtient une petite quantité d'une huile insoluble dans l'eau, passant à la température de 200° environ et présentant les propriétés physiques de cette acétone. Je n'ai pas poursuivi cette recherche qui s'éloignait trop du but de mon travail.

CHAPITRE II.

ACTION DE L'EAU SUR LE COMPOSÉ ORGANOMÉTALLIQUE.

L'eau réagit, comme je l'ai déjà indiqué, avec une extrême énergie sur le corps $C^{12}H^{14}O^{6}Al^{2}Cl^{8}$; j'ai montré que dans cette action il se produit de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique.

Les autres produits de la réaction sont dissous dans l'eau fortement colorée en rouge, qui a servi à provoquer la destruction du composé organométallique. Pour les extraire, voici comment il convient d'opérer :

On projette par petites portions le corps solide dans un excès d'eau, de manière à éviter une grande élévation de température; quand tout est dissous, on épuise la solution aqueuse par le chloroforme. Il suffit, en général, de trois épuisements, si l'on a eu soin de ne pas employer une trop grande quantité d'eau : 4^{lit} à 5^{lit} suffisent pour 500^{gr} du composé organométallique.

Le chloroforme distillé abandonne un liquide à odeur légèrement acétique, qu'on sèche sur le carbonate de potasse ou le chlorure de calcium et qu'on rectifie dans un appareil à dix boules Le Bel et Henninger.

J'ai obtenu ainsi un liquide qui bout à la température de 135°,5 à 136° sous la pression de 760^{mm}; il ne reste

Digitized by Google

qu'un très léger résidu solide sur lequel je reviendrai plus loin.

L'analyse de ce liquide donne les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,2555
	Acide carbonique.....	0,5600
	Eau.....	0,1874
II.	Matière employée.....	0,1901
	Acide carbonique.....	0,4173
	Eau.....	0,1402

Soit en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $C^5H^8O^2$.
C.....	59,76	59,94	60,00
H.....	8,14	8,21	8,00

La densité de vapeur a été prise par la méthode de V. Meyer, à la température d'ébullition de la diéthylaniline (213°); elle assigne à ce composé le poids moléculaire 100, c'est-à-dire la formule $C^5H^8O^2$. Voici les résultats de deux expériences :

I.	Matière employée.....	$0^{gr},0893$
	Volume d'air déplacé.....	$22^{cc},6$
	Hauteur barométrique corrigée.....	$750^{mm},0$
	Température à laquelle la lecture a été faite.	20°
II.	Matière employée.....	$0^{gr},1124$
	Volume d'air déplacé.....	$28^{cc},00$
	Hauteur barométrique corrigée.....	$753^{mm},5$
	Température à laquelle la lecture a été faite.	17°

Ce qui donne

	I.	II.	Calculé pour $C^5H^8O^2$.
D.....	3,39	3,40	3,49

Ce liquide est le seul composé qui prenne naissance, dans la réaction de l'eau, sur le composé organométal-

Digitized by Google

lique; sa préparation est extrêmement facile et donne d'excellents rendements, qui atteignent facilement 80 à 90 pour 100 du rendement théorique. En effet, 500^{gr} de chlorure d'acétyle peuvent en fournir 180^{gr} à 190^{gr}, si l'opération a été bien conduite : le rendement théorique serait de 216^{gr}.

La formule de ce composé étant établie, je vais l'étudier avec quelques détails, afin d'en établir la constitution. Nous verrons que ce composé, d'une importance considérable, n'est autre chose qu'une diacétone nouvelle, l'acétylacétone. Les composés à fonction doublement acétonique sont extrêmement rares dans la série grasse ; car, si l'on élimine le dibutyryle et le divaléryle, dont l'existence est au moins douteuse, il n'en reste que deux, l'acétonylacétone et la furfuralacétone, qui sont des termes isolés sans analogues et dont la préparation est très difficile et n'a pas été réalisée par synthèse totale.

L'acétylacétone, au contraire, ainsi que les homologues que j'ai pu en dériver, s'obtiennent avec la plus grande facilité.

Propriétés physiques de l'acétylacétone.

C'est un liquide parfaitement incolore, quand il vient d'être distillé, et qui se conserve indéfiniment sans se colorer, s'il est pur. Son odeur, assez agréable, rappelle à la fois celle de l'acétone et celle de l'acide acétique.

L'acétylacétone bout à la température de 136° (corrigé), sous la pression de 744^{mm}.

La densité à l'état liquide est, à la température de 15°, de 0,987. Je n'ai pu, même en la soumettant à un refroidissement intense produit par l'évaporation rapide du chlorure de méthyle, obtenir sa solidification. Facilement soluble dans l'eau, elle se dissout dans huit fois son

Digitized by Google

poids d'eau distillée ; elle est très soluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique et se mélange en toutes proportions à l'alcool, l'éther et le chloroforme, qui est son meilleur dissolvant.

Propriétés chimiques.

Afin d'établir le rôle que jouent les deux atomes d'oxygène que renferme la molécule du composé $C^5H^8O^2$, j'ai cherché à faire réagir sur elle le chlorure d'acétyle et le trichlorure de phosphore. A froid, il ne se produit rien ; j'ai fait alors bouillir les mélanges au réfrigérant ascendant pendant une heure ; après cette ébullition prolongée, il ne s'était rien produit, et le composé $C^5H^8O^2$ a pu être retiré inaltéré.

On peut donc conclure de ce qui précède que la molécule ne renferme pas d'oxhydryle alcoolique, ni acide. Il n'y a pas non plus de groupement aldéhydique ; le nitrate d'argent ammoniacal n'éprouve, après une ébullition de quelques minutes, qu'une réduction tout à fait insignifiante ; l'oxydation, aussi ménagée que possible, a toujours scindé la molécule.

On remarque tout de suite que le bisulfite de sodium paraît se combiner avec énergie à l'acétylacétone ; quand on ajoute à quelques gouttes de ce composé du bisulfite de sodium fraîchement préparé, il se manifeste un vif dégagement de chaleur ; mais je n'ai pu, cependant, ni en variant les proportions des deux corps, ni par un refroidissement énergique, obtenir une combinaison solide définie.

Je me suis alors adressé aux réactifs caractéristiques des acétones et des aldéhydes, qui permettent de les caractériser nettement : l'hydroxylamine, la phénylhydrazine, le perchlorure de phosphore.

Digitized by Google

Action de l'hydroxylamine.

J'ai fait réagir l'acétylacétone sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, suivant la méthode indiquée par M. V. Meyer. 10^{gr} d'acétylacétone dissous dans la plus petite quantité d'eau possible ont été additionnés de 14^{gr} de chlorhydrate d'hydroxylamine; ces proportions correspondent exactement à deux molécules de sel pour une d'acétylacétone.

J'ai reconnu par la suite qu'il était préférable de mettre un léger excès de sel d'hydroxylamine.

On ajoute ensuite à la solution la quantité de carbonate de potasse *pur* théoriquement nécessaire pour décomposer exactement tout le chlorhydrate employé; il est très mauvais au point de vue des rendements d'employer un excès de carbonate, il vaut mieux que la quantité en soit légèrement insuffisante. Le dégagement d'acide carbonique se manifeste immédiatement d'une manière très régulière; on adapte alors le ballon qui contient le mélange à un réfrigérant ascendant, et l'on chauffe à l'ébullition pendant vingt-quatre heures au moins.

Quand la réaction paraît terminée, on épuise la solution aqueuse à plusieurs reprises par l'éther. L'évaporation de cet éther laisse comme résidu un liquide incolore, d'une odeur désagréable, caractéristique des *acétoximes*.

Rectifié au thermomètre, il passe à la température de 144°-145° sous la pression normale. Ce liquide a été soumis à l'analyse et a donné les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,1489
	Acide carbonique.....	0,2870
	Eau	0,0991
II.	Matière employée.....	0,1861
	Azote recueilli.....	0,0231

Digitized by Google

Ce qui conduit à la composition centésimale suivante :

			Calculé pour $C^5H^9AzO^2$.
C.....	52,58	»	52,17
H.....	7,38	»	7,82
Az.....	»	12,41	12,17

L'azote n'a pu être dosé en volume, à cause de la volatilité très grande du composé; je me suis donc servi de la chaux sodée pour ce dosage; l'ammoniaque recueillie dans une solution d'acide chlorhydrique a été transformée en chloroplatinate, et c'est du poids de ce dernier que la quantité d'azote a été déduite. Ce procédé est d'ailleurs très commode et très rapide, et les résultats qu'il fournit sont très bons.

Il résulte de ces analyses que le liquide obtenu est une monoxime et, par conséquent, l'un au moins des oxygènes contenus dans la molécule du composé $C^5H^8O^2$ est acétonique.

La rectification de ce liquide laisse un résidu qui ne distille pas et qui ne tarde pas à se solidifier complètement. On exprime les cristaux obtenus, puis on les dissout dans l'éther; ils ne sont pas très solubles dans ce dissolvant, et on laisse cristalliser lentement. J'ai obtenu ainsi, par évaporation très lente, de très beaux cristaux transparents, fondant à 149°-150°.

Leur faible solubilité dans l'éther laissait supposer qu'il en était resté une assez forte quantité dans la solution aqueuse d'où ils proviennent; aussi cette solution, lentement évaporée au bain-marie, a été reprise par l'alcool bouillant, et le résidu obtenu par l'évaporation de cet alcool a fourni une nouvelle quantité de ces cristaux qu'on a ensuite purifiés par cristallisation dans l'éther.

Digitized by Google

L'analyse donne

Matière employée	0,2344
Azote recueilli	0,0497

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^{10}Az^2O^2$.
Az	21,20	21,53

Le dosage d'azote suffit pour montrer que ce corps est bien la dioxime dérivée de l'acétylacétone, et, par conséquent, que le composé $C^5H^8O^2$ possède bien deux fois la fonction acétone, puisque j'ai déjà montré qu'il ne renferme aucun groupe aldéhydique.

J'ai cherché ensuite à voir si la phénylhydrazine, qui donne avec les acétones aromatiques des combinaisons si caractéristiques, ne fournirait pas, elle aussi, un dérivé intéressant avec l'acétylacétone. Pour faire cette réaction, j'ai suivi exactement l'excellent procédé indiqué par M. Fischer.

Le chlorhydrate de phénylhydrazine pur a été dissous dans dix fois son poids d'eau chaude et additionné de la quantité d'acétate de sodium cristallisé exactement nécessaire à sa décomposition.

L'acétylacétone, de son côté, a été dissoute dans la plus petite quantité d'eau possible. J'ai pris exactement une molécule d'acétylacétone pour deux de phénylhydrazine.

On verse alors dans la solution de chlorhydrate de phénylhydrazine, maintenue à 100° au bain-marie, la solution d'acétylacétone.

La réaction est instantanée, et l'on voit se précipiter au fond du vase une huile légèrement jaune qu'on sépare facilement par décantation.

Rectifiée, elle bout sans décomposition à la température de 270° sous la pression de 760^{mm}; c'est un liquide limpide, d'une odeur aromatique très agréable, à peine colo-

Digitized by Google

rée en jaune quand elle vient d'être distillée et se conservant très bien à la lumière en brunissant seulement un peu.

L'analyse lui assigne la composition suivante :

I.	Matière employée.....	0,3270
	Acide carbonique.....	0,8712
	Eau.....	0,2145
II.	Matière employée.....	0,2314
	Azote recueilli.....	0,0476

soit, en centièmes,

	I.	II.	Calculé pour $C^{17}H^{20}Az^4$.
C.....	72,66	»	72,85
H.....	7,27	»	7,14
Az.....	»	20,57	21,2

Il en résulte que les 2 atomes d'oxygène ont été éliminés et qu'il y a eu fixation de 2 molécules de phénylhydrazine.

On peut donc affirmer que ces 2 atomes d'oxygène jouent le même rôle. Les trois composés dont je viens de parler, mono et dioxime, et le dérivé fourni par la phénylhydrazine sont d'une stabilité remarquable et fournissent d'excellents moyens de caractériser l'acétylacétone.

C'est surtout la phénylhydrazine qui sera le réactif par excellence de l'acétylacétone et de ses homologues, à cause de la facilité avec laquelle se fait la réaction et des excellents rendements qu'on obtient. On pourra même, au moyen de ce réactif, rechercher d'assez petites quantités d'acétylacétone. Le point d'ébullition exact de ce dérivé est 270°-270°,5 sous la pression de 760^{mm}; il ne se solidifie pas même sous l'influence d'un refroidissement prolongé à la température de — 21°.

On peut conclure de tout ce qui vient d'être dit que les deux atomes d'oxygène que renferme la molécule $C^5H^8O^2$ jouent le rôle d'oxygènes acétoniques et, par conséquent,

Digitized by Google

que cette molécule renferme deux fois le groupe $(CO)''$; si nous joignons à cela l'action qu'exerce la potasse sur ce composé, nous serons en mesure de fixer définitivement la formule de constitution de ce corps.

Quand on ajoute de la potasse caustique à de l'acétylacétone, on observe un échauffement considérable et une solidification de toute la masse. Vient-on à distiller, on recueille, en chauffant légèrement, un liquide qui, distillé à nouveau, bout exactement à la température de 56°, sous la pression ordinaire et fournit avec le bisulfite de sodium la combinaison solide caractéristique de l'acétone.

C'est, en effet, de l'acétone pure. Quant au résidu solide qui reste dans le ballon à distillation, c'est de l'acétate de potasse; traité par l'acide sulfurique et l'alcool, il fournit de l'éther acétique. La décomposition par la potasse s'effectue donc comme l'exprime l'équation suivante :

$$C^5H^8O^2 + KOH = CH^3-CO-CH^3 + CH^3-COOK,$$

et cette décomposition ne donne lieu à aucun produit accessoire; on obtient les quantités théoriquement prévues d'acétone et d'acétate.

La formule de constitution du composé $C^5H^8O^2$ en résulte immédiatement; elle est

$$CH^3-CO-CH^2-CO-CH^3,$$

et l'on déduit de là, pour les produits de l'action des chlorhydrates d'hydroxylamine et de phénylhydrazine, les formules suivantes :

Pour le liquide bouillant à 144°-145°,

$$\underbrace{CH^3-C(AzOH)-CH^2-CO-CH^3}_{\text{Acétylacétone monoxime.}};$$

Pour le solide fondant à 150°,

$$\underbrace{CH^3-C(AzOH)-CH^2-C(AzOH)-CH^3}_{\text{Acétylacétone dioxime.}}.$$

Digitized by Google

Enfin, pour le liquide bouillant à 270°,

$$CH^3-C(=Az-AzHC^6H^5)-CH^2-C(=Az-AzHC^6H^5)-CH^3.$$

Le nom d'acétylacétone que j'ai donné au composé $C^5H^8O^2$ en rappelle nettement la constitution. Quant à la manière dont il prend naissance, il n'y a maintenant qu'une seule hypothèse possible, c'est celle que j'ai émise en parlant de la constitution probable du composé organo-métallique, dérivé du chlorure d'acétyle.

Le corps

$$\left(CH^3-CO-CH^2-CO-CH^2-C\begin{matrix}Cl\\ \diagup\\ -O\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix}\right)=Al^2Cl^4,$$

traité par l'eau, fournit un acide.

Mais ce dernier se détruit immédiatement en perdant de l'anhydride carbonique, comme je l'ai montré précédemment et donnant l'acétylacétone

$$CH^3-CO-CH^2-CO-CH^2-C^2OOH=CO+CH^3-CO-CH^2-CO-CH^3.$$

Je montrerai d'ailleurs que si l'on ne peut obtenir cet acide à l'état de liberté, on peut, comme pour l'acide acétylacétique, en préparer les éthers.

La constitution de l'acétylacétone étant maintenant parfaitement établie, je vais en étudier, avec quelques détails, les principales réactions. C'est par l'action du perchlorure de phosphore que je commencerai cette étude.

On sait que l'action du perchlorure de phosphore permet de remplacer, dans les acétones simples de la forme CH^3-CO-R, l'atome d'oxygène par deux atomes de chlore, et que les dérivés chlorés ainsi obtenus, traités par la potasse alcoolique, fournissent la série des hydrocarbures acétyléniques, dont la formule générale est

$$CH=C-C^pH^{2n+1}.$$

Digitized by Google

On devait donc espérer obtenir avec l'acétylacétone un carbure diacétylénique C^5H^4, composé intéressant à étudier, étant donné le petit nombre de carbures de cette série actuellement connus, et parmi lesquels un seul, le dipropargyle, a une constitution bien établie.

CHAPITRE III.

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE, SYNTHÈSES D'HYDROCARBURES.

Le perchlorure de phosphore réagit très facilement sur l'acétylacétone; il est même nécessaire d'opérer avec précaution et de refroidir le vase pour que la réaction ne soit pas trop violente. Voici comment il convient de conduire la réaction :

On prend 40^{gr} d'acétylacétone, qu'on introduit dans un vase en verre de Bohême, qu'on entoure de glace pilée, et l'on y ajoute, par très petites portions en commençant, 167^{gr} de perchlorure de phosphore; la réaction est extrêmement vive et la masse liquide s'échauffe rapidement, en même temps que le perchlorure de phosphore se dissout. On voit brunir la liqueur; mais, si l'on a soin de ne pas laisser s'échauffer le mélange, il ne noircit que très peu.

On constate en même temps que, dès l'addition des premières portions du perchlorure de phosphore, il se dégage une quantité considérable d'acide chlorhydrique, et il n'a pas été possible, même en opérant avec les plus grandes précautions, de l'éviter. Il n'y a donc pas seulement substitution de deux atomes de chlore à un atome d'oxygène, mais en même temps formation d'un composé non saturé.

On constate que, dans cette opération, il s'est dégagé 28^{gr} d'acide chlorhydrique : il devrait théoriquement s'en être dégagé 29^{gr} pour obtenir le composé chloré répondant à la formule

$$C^5H^6Cl^2.$$

Digitized by Google

Quand les dernières portions du perchlorure de phosphore sont dissoutes, on traite par l'eau pour détruire l'oxychlorure de phosphore formé. Il est avantageux, au point de vue des rendements, d'opérer cette destruction, non pas en jetant le mélange dans un excès d'eau, mais en y ajoutant peu à peu de la glace pilée. Il reste alors au fond du vase un liquide brun, qu'on décante et qu'on rectifie.

Il se dégage encore une petite quantité d'acide chlorhydrique, et l'on obtient un liquide qui bout sans décomposition à la température de 145°, sous la pression normale. Soumis à l'analyse, il donne les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,2620
	Acide carbonique	0,4213
	Eau.....	0,1131
II.	Matière employée.....	0,2865
	Chlorure d'argent.....	0,5661
III.	Matière employée	0,2251
	Chlorure d'argent.....	0,4691

Ce qui conduit à la composition centésimale suivante :

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^5H^6Cl^2$.
C	43,86	»	»	43,79
H	4,77	»	»	4,37
Cl.....	»	51,50	51,61	51,84

Ces chiffres correspondent exactement à la formule $C^5H^6Cl^2$, et le corps obtenu est le dichlorure d'un valérylène encore inconnu. Ce composé, qui n'est pas saturé, ne se conserve pas longtemps à la lumière ; il est au bout de quelques jours devenu complètement noir et finit par devenir visqueux. Il fixe le brome avec une grande facilité et l'on obtient un corps tétrabromé répondant à la

Digitized by Google

formule $C^5H^6Cl^2Br^4$, qui, lui, est parfaitement stable et se conserve indéfiniment sans noircir.

D'après ce que nous savons sur la constitution de l'acétylacétone, le composé chloré ne peut avoir que l'une des deux formules suivantes :

$$CH^2 = CCl-CH^2-CCl = CH^2,$$

ou

$$CH^3-CCl = C = CCl-CH^3,$$

suivant que l'élimination d'acide chlorhydrique se fait au moyen des atomes d'hydrogène du chaînon central CH^2, ou des groupes CH^3 de l'extrémité de la chaîne. Si cette dernière hypothèse est la vraie, en traitant ce chlorure par la potasse alcoolique, on doit obtenir le *diacétylènemethylène,* carbure diacétylénique de la formule C^5H^4 :

$$CH \equiv C-CH^2-C \equiv CH.$$

Dans le second cas, au contraire, on obtient un carbure qui n'appartient pas à la même série.

$$CH^2 = C = C = C = CH^2.$$

Pour décider entre ces deux formules possibles, on ajoute au composé chloré un grand excès de potasse alcoolique ; il se précipite déjà à froid du chlorure de potassium ; on chauffe à 100° pour terminer la réaction. Quand elle paraît achevée, on jette le tout dans un excès d'eau et l'on distille; il passe une solution alcoolique limpide, qu'on étend immédiatement d'un grand excès d'eau. Il se sépare rapidement une couche huileuse plus légère que l'eau, à peu près incolore au moment de sa séparation et possédant l'odeur désagréable particulière aux hydrocarbures de cette série.

Décantée et rectifiée, elle fournit à la distillation quelques gouttes de liquide bouillant à une température inférieure à 100°, et l'autre passant à 155° sous la pression

Digitized by Google

normale ; cette dernière représente la presque totalité du liquide décanté.

On la soumet à l'analyse et l'on obtient les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,1699
	Acide carbonique.....	0,4745
	Eau.....	0,1476
II.	Matière employée	0,2451
	Acide carbonique.....	0,6846
	Eau.....	0,2115

Ce qui correspond à la composition centésimale suivante :

	I.	II.	Calculé pour $C^7H^{10}O$.
C.....	76,16	76,13	76,36
H.....	9,64	9,58	9,09

D'autre part, la densité de vapeur prise par la méthode de V. Meyer dans la vapeur de diéthylaniline a donné les résultats suivants :

Matière employée.....	0,1101
Volume d'air déplacé.....	$22^{cc},8$
Hauteur barométrique réduite à 0°.....	764,2
Température de la lecture.....	16°,5

La densité ainsi obtenue est 3,87, correspondant au poids moléculaire 111 : la formule $C^7H^{10}O$, dont le poids moléculaire est 110, demande 3,81. L'accord est complet et la formule $C^7H^{10}O$ est établie pour ce composé. C'est un liquide huileux, qui ne se conserve pas longtemps à la lumière ; il ne tarde pas à subir des polymérisations complexes : au bout de quelques jours, il est complètement transformé en un goudron noir et épais.

Il jouit des propriétés générales des combinaisons acétyléniques ; sa solution alcoolique agit sur le nitrate d'ar-

Digitized by Google

gent et sur le chlorure cuivreux ammoniacal ; mais les combinaisons ainsi obtenues sont extrêmement instables, et se réduisent spontanément. Il ne m'a pas été possible d'en isoler une portion qui pût être soumise à l'analyse. Il est cependant certain qu'il existe dans ce composé un groupement acétylénique, et cela suffit pour permettre de le considérer comme un éther du carbure diacétylénique C^5H^4; sa formule est donc la suivante :

$$CH \equiv C-CH^2-C(OC^2H^3) = CH^2,$$

résultant de l'action de l'alcoolate de potasse sur le composé

$$CH \equiv C-CH^2-CCl = CH^2$$

intermédiaire.

Il en résulte que le chlorure obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétylacétone avait la formule

$$CH^2 = CCl-CH^2-CCl = CH^2.$$

L'éther que je viens de décrire fixe le brome presque avec explosion ; aussi, pour le transformer en un dérivé bromé stable, doit-on le diluer dans la benzine ou le sulfure de carbone. On obtient, après évaporation du dissolvant, un liquide épais, très peu coloré, qui ne supporte pas la distillation. Mais, si on le dessèche dans le vide sur la chaux, on voit que c'est le tétrabromure de l'éther précédent : en effet, l'analyse donne les résultats suivants :

Matière employée	0,6752
Bromure d'argent	1,2607

Soit en centièmes :

		Calculé pour $C^5H^{10}Br^4$.
Br	79,46	79,06

Digitized by Google

La formule de ce composé est alors probablement

$$CHBr^2-CBr-CH^2-C(OC^2H^5)=CH^2.$$

Il est incristallisable. Si l'on cherche à aller plus loin, on peut encore fixer du brome, mais il y a en même temps substitution dans le groupe alcoolique, ainsi que le montre le dégagement d'acide bromhydrique qui se produit aussitôt.

Ce qui précède montre bien que le diacétylèneméthylène, l'hydrocarbure cherché, est mis en liberté; mais il s'éthérifie de suite en fixant les éléments d'une molécule d'alcool.

Il restait à rechercher si l'on ne pourrait pas retrouver une petite quantité de carbure à l'état de liberté dans la petite portion liquide qui passe au-dessous de 100° pendant la rectification.

La quantité de liquide recueillie a toujours été trop faible pour permettre la détermination exacte d'un point d'ébullition. Mais sa solution alcoolique, traitée par le nitrate d'argent ammoniacal, laisse déposer des paillettes nacrées d'un beau jaune d'or, qui sont assez stables pour se conserver pendant quelques jours, puis elles noircissent. Chauffées, même légèrement, elles se décomposent brusquement, presque avec détonation; je n'en ai obtenu que des quantités insignifiantes qui ne m'ont pas permis l'analyse. Leurs propriétés les définissent comme le dérivé diargentique naturel de l'hydrocarbure

$$CH\equiv C-CH^2-C\equiv CH,$$

dont l'existence est démontrée par celle de l'éther décrit plus haut.

Digitized by Google

CHAPITRE IV.

ACTION DES HYDROGÉNANTS. — SYNTHÈSES DE GLYCOLS ET D'ALCOOLS POLYATOMIQUES.

L'hydrogénation des acétones simples fournit la série des alcools secondaires; on devait donc espérer qu'en fixant de l'hydrogène sur l'acétylacétone on arriverait à un glycol, deux fois alcool secondaire, le glycol amylique normal bisecondaire symétrique, encore inconnu,

$$CH^3-CHOH-CH^2-CHOH-CH^3.$$

J'ai cherché à faire réagir l'hydrogène naissant sur l'acétylacétone; cette opération présente d'assez grandes difficultés.

Je me suis d'abord adressé à l'amalgame de sodium que j'ai fait agir sur une solution aqueuse d'acétylacétone. On voit immédiatement la solution se colorer en brun, et en même temps prendre une odeur camphrée particulière à la pinacone. Quand la quantité d'amalgame nécessaire à l'hydrogénation totale a été ajoutée, soit 4 atomes de sodium pour 1 molécule d'acétylacétone, on sature la solution au moyen d'un courant d'acide carbonique, et l'on ajoute un grand excès de carbonate de potassium, après avoir eu soin de séparer une légère couche huileuse insoluble dans l'eau, et d'où il a été impossible de rien retirer. Il se sépare immédiatement une huile brune qu'on enlève par décantation.

Soumise à la rectification, elle se sépare en deux portions nettement distinctes : on obtient d'abord un liquide bouillant entre 70° et 80°, présentant l'odeur de l'alcool isopropylique; après dessiccation sur le carbonate de potasse sec et plusieurs rectifications, ce liquide bout à la température de 79° à 81°. Afin de s'assurer que c'est bien réellement de l'alcool isopropylique, on le transforme en

Digitized by Google

iodure au moyen de l'iode et du phosphore, et l'on obtient de l'iodure d'isopropyle bouillant à 89°-90°.

La seconde portion obtenue dans cette opération fournit un liquide bouillant en majeure partie entre 170° et 180°. On constate aisément que c'est de la pinacone ; il suffit, en effet, d'y ajouter quelques gouttes d'eau pour obtenir de très beaux cristaux rectangulaires caractéristiques de l'hydrate de pinacone. Les produits obtenus dans cette action sont donc identiques à ceux qu'on obtient dans l'hydrogénation de l'acétone ordinaire. Cela fait supposer un dédoublement de l'acétylacétone en acétone et acide acétique sous l'influence de la solution alcaline. La solution, saturée de carbonate de potasse, a été évaporée à sec ; reprise par l'alcool bouillant, cette solution alcoolique abandonne par évaporation de l'acétate de potasse, ce que l'on vérifie aisément en ajoutant de l'acide sulfurique et de l'alcool : on obtient une notable quantité d'éther acétique. Le dédoublement s'effectue donc en solution alcaline, en acétone et acétate, suivant l'équation suivante :

$$CH^3-CO-CH^2-CO-CH^3+KOH=CH^3-CO-CH^3+CH^3-COOK.$$

Puis l'hydrogène naissant fournit de l'alcool isopropylique et de la pinacone. J'ai d'ailleurs, comme je l'ai indiqué à propos de la constitution de l'acétylacétone, vérifié qu'en la traitant par la potasse caustique on obtient immédiatement de l'acétone pure, bouillant à 56° et se combinant au bisulfite de sodium.

L'amalgame de sodium ne pouvant donner de résultats en solution alcaline, j'ai cherché à obtenir l'hydrogénation désirée en opérant en solution acide.

J'ai essayé pour cela les différentes méthodes, le zinc et l'acide chlorhydrique, le zinc et l'acide sulfurique, l'étain et l'acide chlorhydrique, et enfin l'amalgame de sodium dans une solution chlorhydrique ou acétique d'acétylacétone.

Digitized by Google

Ce sont ces deux derniers modes qui m'ont paru donner les meilleurs résultats. Voici comment il convient d'opérer : à la solution aqueuse d'acétylacétone, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, puis on projette par petites portions de l'amalgame de sodium à 1 pour 100 ; le dégagement d'hydrogène s'établit régulièrement, et la solution reste parfaitement incolore ; quand la solution n'est plus que très peu acide, on ajoute une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, de manière que la liqueur ne devienne jamais alcaline ; on en serait d'ailleurs immédiatement averti par l'apparition de la coloration brune qui accompagne la formation de la pinacone. Quand on opère avec de l'acide chlorhydrique, il ne faut l'ajouter que par petites portions, comme je viens de l'indiquer ; avec l'acide acétique, il n'est pas nécessaire d'agir avec autant de précaution, et l'on peut dissoudre l'acétylacétone dans l'acide acétique en quantité quelconque.

A mesure que l'hydrogène se fixe sur l'acétylacétone, la solution, tout en restant parfaitement incolore, prend une odeur particulière, beaucoup plus faible que celle de la pinacone et un peu différente. Quand la réaction est terminée, on sature l'excès d'acide par du carbonate de potasse qu'on met en grand excès ; mais il ne se sépare rien si la solution a été constamment maintenue acide. On ajoute alors du chloroforme ou de l'éther et l'on épuise la solution aqueuse ; la distillation du chloroforme, qui est le meilleur dissolvant à employer, laisse un liquide à peine coloré, qu'on rectifie.

Le thermomètre monte très rapidement jusqu'à 175°, et, entre cette température et 180°, il passe un liquide incolore qui n'est point de la pinacone ; en effet, il ne donne pas l'hydrate caractéristique, son odeur et sa saveur sont très différentes ; refroidi énergiquement et ensemencé d'un germe de pinacone, il ne se solidifie pas. Rectifié de nouveau, il passe à la température de 177° sous la pres-

Digitized by Google

sion normale ; on soumet l'échantillon ainsi préparé à l'analyse.

I.	Matière employée.....	0,2788
	Acide carbonique.....	0,5889
	Eau.....	0,2921
II.	Matière employée.....	0,3024
	Acide carbonique.....	0,6381
	Eau.....	0,3157

soit, en centièmes :

			Calculé pour	
	I.	II.	$C^5H^{12}O^2$.	$C^6H^{14}O^2$ (pinacone).
C.....	57,60	57,53	57,69	61,01
H.....	11,65	11,60	11,53	11,81

Ces chiffres montrent nettement que le corps obtenu est bien le glycol amylique bisecondaire normal symétrique

$$CH^3-CHOH-CH^2-CHOH-CH^3.$$

C'est un liquide incolore, d'une odeur peu agréable, et d'une saveur sucrée légèrement amère. Déjà un peu visqueux à la température ordinaire, il devient sirupeux par le refroidissement ; mais il n'a pu être solidifié, quoique refroidi vers — 20° pendant très longtemps. Sa température d'ébullition est 177°, sous la pression normale. Il est soluble dans l'eau en grande proportion, et le carbonate de potasse ne le sépare pas de sa solution aqueuse.

Le premier glycol amylique secondaire étant connu depuis longtemps, on connaît donc maintenant les deux glycols bisecondaires prévus par la théorie.

Après la distillation du glycol, qui bout, ai-je dit, entre 177° et 180°, il reste un liquide qui ne se solidifie pas par refroidissement ; j'ai pu le distiller à la pression atmosphérique, bien qu'il se colore déjà notablement. J'ai obtenu, passant à la température de 270° environ, un

Digitized by Google

liquide jaunâtre d'une odeur analogue à celle du glycol, quoique beaucoup plus forte ; il ne fournit pas d'hydrate solide quand on y ajoute de l'eau, dans laquelle il est d'ailleurs assez peu soluble.

Il était naturel de penser que c'était un composé analogue à la pinacone ; en effet, l'acétone fournit par l'hydrogénation, non seulement de l'alcool isopropylique, mais aussi le glycol résultant de l'union des deux molécules d'acétone incomplètement hydrogénées ; c'est la pinacone

$$\begin{array}{l} CH^3-CO\,H-CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH^3-CO\,H-CH^3. \end{array}$$

Il semble que l'acétylacétone peut fournir par le même mécanisme l'alcool tétratomique

$$\begin{array}{l} CH^3-CO\,H-CH^2-CO\,H-CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad | \\ CH^3-CO\,H-CH^2-CO\,H-CH^3. \end{array}$$

J'ai soumis à l'analyse le liquide que j'avais obtenu, et j'ai trouvé les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,2702
	Acide carbonique.....	0,6443
	Eau	0,2350
II.	Matière employée.....	0,2213
	Acide carbonique.....	0,5268
	Eau	0,1982

Ce qui correspond à la composition centésimale suivante :

			Calculé pour		
	I.	II.	$C^{10}H^{20}O^4$.	$C^{10}H^{10}O^2$.	$C^{10}H^{18}O^2$.
C.....	65,00	64,89	59,59	64,52	71,42
H.....	9,66	9,94	9,89	9,67	9,52

Ces nombres correspondent, non pas à l'alcool tétratomique, mais à son premier anhydride. Les analyses

Digitized by Google

présentent, à la vérité, un très léger excès de carbone ; mais cela n'a rien d'étonnant si l'on considère que le produit obtenu par distillation à l'air est toujours coloré légèrement par une petite quantité de produits de décomposition, et qu'il suffit d'ailleurs de la présence d'une trace du second anhydride possible, pour modifier notablement le carbone, sans changer sensiblement la teneur en hydrogène.

L'alcool

$$\begin{matrix} CH^3-CO\,H-CH^2-CO\,H-CH^3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH^3-CO\,H-CH^2-CO\,H-CH^3, \end{matrix}$$

qu'on pourrait appeler le diglycol diamylique, peut théoriquement fournir deux anhydrides :

$$\begin{matrix} CH^3-CO\,H-CH^2-C-CH^3 \\ | \qquad\qquad\quad \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad\ O \\ | \qquad\qquad\quad \diagup \\ CH^3-CO\,H-CH^2-C-CH^3 \end{matrix}$$

et

$$\begin{matrix} CH^3-C-CH^2-C-CH^3 \\ \diagup \quad | \qquad\quad \diagdown \\ O \quad | \qquad\quad O \\ \diagdown \quad | \qquad\quad \diagup \\ CH^3-C-CH^2-C-CH^3 \end{matrix}$$

C'est au premier de ces deux anhydrides que se rapportent les analyses que j'ai données plus haut. Il est d'ailleurs évident que l'élimination d'eau peut se faire autrement que je ne l'ai figurée dans les schémas ci-dessus : il est cependant vraisemblable, par ce qu'on sait de la formation des anhydrides des alcools polyatomiques, qu'elle se fait entre les oxhydryles voisins.

Je n'ai pas observé que l'eau agît sur ce nouveau composé, soit pour donner un hydrate, soit pour régénérer, par fixation des éléments de l'eau, l'alcool tétratomique dont il dérive.

Digitized by Google

Je n'ai pu, non plus, obtenir le second anhydride théoriquement possible, mais dont l'existence est peu probable. Cet alcool tétratomique est le seul connu dans la série $C^nH^{2n}O^4$: c'est aussi le seul de tous ceux qui sont connus qui ait pu être obtenu par synthèse totale et dont la constitution soit nettement établie. Je montrerai plus loin que le glycol et l'alcool tétratomique dont je viens de parler ne sont pas les seuls que puissent fournir les méthodes de synthèse que j'expose aujourd'hui, et qu'il est permis d'espérer qu'on pourra en obtenir, par le même procédé, toute une série.

Action de l'acide iodhydrique.

L'acide iodhydrique fournit, comme l'a montré M. Berthelot, un moyen commode et certain de remonter d'un composé oxygéné quelconque à l'hydrocarbure saturé renfermant le même nombre d'atomes de carbone que lui, sans modifier en rien l'arrangement intérieur de la molécule.

L'acétylacétone doit fournir avec ce réactif un hydrocarbure intéressant : le pentane normal, qui n'a, croyons-nous, jamais été obtenu synthétiquement et dont la préparation à l'état de pureté est fort difficile, puisqu'il faut l'extraire des éthers de pétrole d'Amérique.

J'ai réussi à l'obtenir de la manière suivante : de l'acétylacétone pure a été additionnée d'un grand excès d'acide iodhydrique concentré de densité 1,8 environ ; les deux corps se mélangent bien, l'acétylacétone étant facilement soluble dans l'eau chargée d'un hydracide.

J'ai chauffé le mélange, en tube scellé, pendant quelques heures, dans un bain d'huile maintenu à la température de 180° à 185°. Une quantité considérable d'iode est mise en liberté et l'on voit au-dessus de la solution d'acide iodhydrique surnager un liquide coloré par de l'iode en

Digitized by Google

dissolution. C'est un liquide très mobile, insoluble dans l'eau : on le décante, on lave à la soude pour le décolorer et puis à l'eau ; enfin on sèche bien sur le chlorure de calcium, puis on distille. Il passe tout entier d'une manière bien constante à la température de 37°-38° : c'est du pentane normal pur

$$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3.$$

Ce procédé permet de préparer rapidement et en quantités notables ce carbure à l'état de pureté absolue ; l'hydrogénation est très facile. C'est un liquide incolore, très mobile et d'une faible odeur qui rappelle celle des pétroles légers. Ce n'est pas le seul produit que l'on puisse obtenir par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acétylacétone. J'ai cherché, en effet, si l'on ne pourrait pas, en modérant l'action de l'acide iodhydrique, soit en chauffant moins haut, soit en employant de l'acide plus dilué, obtenir un des produits intermédiaires entre l'hydrocarbure et l'acétylacétone. Il y en a deux qui, théoriquement, doivent prendre naissance, le biiodure correspondant au glycol dont j'ai parlé dans le Chapitre précédent, dont la formule serait

$$CH^3-CHI-CH^2-CHI-CH^3$$

et le dérivé de l'alcool amylique secondaire normal

$$CH^3-CHI-CH^2-CH^2-CH^3.$$

J'ai traité 5^{gr} d'acétylacétone par un excès d'acide iodhydrique moyennement concentré, en tube scellé, maintenu à la température de 100°-105° pendant huit heures. On voit alors le liquide se séparer en deux couches, assez difficiles à distinguer, parce qu'elles sont toutes deux fortement colorées par de l'iode dissous. On décante la couche supérieure, on la lave à la soude étendue, on sèche sur le chlorure de potassium et l'on rectifie ; la

Digitized by Google

presque totalité du liquide passe à la température de 145°-150°; le produit ainsi obtenu, encore un peu coloré par de l'iode, est de l'iodure d'amyle secondaire normal

$$CH^3-CHI-CH^2-CH^2-CH^3,$$

ainsi que le montrent son point d'ébullition et l'analyse suivante :

Matière employée.....	0,2843
Iodure d'argent.....	0,3374

soit, en centièmes :

		Calculé pour $C^5H^{11}I$.
I.....	64,12	64,14

Il est donc facile, en agissant avec précaution, d'obtenir par ce procédé l'iodure d'amyle normal secondaire; cette méthode est certainement la meilleure et la plus commode de celles qui peuvent être employées pour la préparation de ce composé.

Pendant la rectification, j'ai remarqué qu'il restait une petite quantité de liquide bouillant à une température supérieure; le thermomètre monte en effet rapidement de 150° à 175°; mais je n'ai pu, dans cette opération, obtenir une quantité suffisante de ce liquide pour le purifier convenablement.

J'ai donc cherché à modérer encore davantage l'action de l'acide iodhydrique sur l'acétylacétone; j'ai adopté le procédé suivant :

On chauffe au bain-marie le mélange d'acide iodhydrique et d'acétylacétone renfermé dans un tube scellé. La température, à l'intérieur du tube, ne dépasse guère 95°. Au bout de deux heures, on sépare la mince couche huileuse qui s'est formée ; puis on chauffe encore quelque temps et l'on recommence la même opération jusqu'à ce qu'il ne se produise plus rien.

Digitized by Google

Le liquide, fortement coloré par l'iode dissous, que l'on obtient en réunissant ces diverses portions, est lavé à la soude étendue, séché et rectifié. On obtient d'abord un peu d'iodure d'amyle secondaire, puis la température s'élève rapidement et l'on recueille de 180° à 185° environ un liquide coloré, qui subit déjà à cette température un commencement de décomposition. C'est l'iodure correspondant au glycol amylique bisecondaire symétrique.

L'analyse donne :

Matière employée.....	0,2145
Iodure d'argent.....	0,3558

soit, en centièmes :

		Calculé pour $C^5H^{10}I^2$.
I.....	76,20	78,39

Ce qui montre que le liquide bouillant à la température de 180° contient encore du monoiodure. On n'obtient par ce procédé que de petites quantités de liquide : il est bien préférable, pour arriver au glycol, de passer par l'hydrogénation, qui fournit de bons rendements quand on opère avec les précautions nécessaires et que j'ai indiquées plus haut.

CHAPITRE V.

ACTION DU CHLORE ET DU BROME SUR L'ACÉTYLACÉTONE. ACTION DES OXYDANTS, DE L'AMMONIAQUE ET DES AMINES.

Le chlore réagit fortement sur l'acétylacétone : il suffit de faire passer à froid un courant de chlore dans de l'acétylacétone pour constater un dégagement d'acide chlorhydrique très abondant; en même temps le liquide s'échauffe jusqu'à l'ébullition.

Cependant la substitution ne va pas jusqu'au bout dans

Digitized by Google

ces conditions ; et, après quelque temps, le dégagement d'acide chlorhydrique s'arrête. Je ne pouvais songer dans cette première étude à entreprendre la préparation et la séparation des nombreux composés chlorés qu'on peut dériver de l'acétylacétone ; j'ai donc cherché à aller immédiatement le plus loin possible : pour cela, j'ai opéré à chaud et au soleil.

De l'acétylacétone qui avait déjà été saturée à froid par un courant de chlore, et qui paraissait ne plus fournir de substitution, a été placée dans un petit ballon, chauffé au moyen d'un bec Bunsen ; l'appareil a été exposé au soleil et l'on a fait passer un courant de chlore sec.

Dans ces conditions, on voit le dégagement d'acide chlorhydrique recommencer et continuer pendant longtemps ; l'opération est en effet très longue, et, afin d'aller le plus loin possible, j'ai maintenu un courant assez rapide de chlore pendant plusieurs jours, en même temps que le ballon contenant les produits chlorés était chauffé à 120°-130° et maintenu au soleil. Quand j'ai eu constaté qu'il ne se dégageait plus d'acide chlorhydrique et que tout le chlore passait sans être absorbé, j'ai arrêté l'opération.

Dans ces conditions, on obtient un liquide très dense, ne se solidifiant pas par le refroidissement, et à peine coloré en jaune verdâtre par du chlore dissous. Ce liquide a été lavé à l'eau pour le débarrasser du chlore et de l'acide chlorhydrique qu'il peut contenir en dissolution. Il est impossible d'effectuer un lavage avec une solution alcaline, qui attaque immédiatement avec violence ces produits chlorés. Après plusieurs lavages à l'eau et dessiccation sur le chlorure de calcium, on obtient un liquide incolore très limpide et très réfringent, d'une odeur piquante, qui irrite vivement les yeux et rappelle beaucoup celle des acétones chlorées.

Soumis à la distillation, il commence à passer, à la tem-

Digitized by Google

pérature de 258°, un liquide incolore ; mais il y a en même temps un commencement de décomposition, comme l'indique la coloration du liquide en ébullition et le volumineux résidu charbonneux qu'il abandonne. On rectifie alors dans le vide, et l'on obtient bouillant à la température de 190°-195°, sous la pression 20^{mm}, un liquide qui représente la presque totalité de la portion soumise à la distillation ; il semble que l'acétylacétone ait été complètement transformée en un seul dérivé chloré. Je l'ai immédiatement soumis à l'analyse et j'ai obtenu les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,2102
	Chlorure d'argent.....	0,5864
II.	Matière employée.....	0,5180
	Chlorure d'argent	1,4431

soit, en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^5H^2Cl^6O^2$.
Cl	68,98	68,91	69,38

ce qui montre que je n'ai pu arriver qu'à un dérivé hexachloré, encore mélangé d'une petite quantité du dérivé pentachloré. Il était intéressant d'en établir la constitution ; car, si la substitution se fait indifféremment dans les deux groupements CH^3, et dans le chaînon central CH^2, il peut y avoir quatre acétylacétones hexachlorées isomères.

Il était à prévoir que le chaînon CH^2 ne peut subir de substitution : en effet, il a été absolument impossible, même par l'action combinée de la chaleur et de la lumière solaire, de pousser la chloruration plus loin. Deux atomes d'hydrogène sont donc inattaquables par l'action directe du chlore : il est vraisemblable par raison de symétrie, et je vais le démontrer, que ce sont ceux du chaînon CH^2.

Digitized by Google

L'acétylacétone hexachlorée aurait alors la constitution suivante :

$$CCl^3-CO-CH^2-CO-CCl^3.$$

J'avais déjà remarqué que les alcalis exercent une vive action sur ce composé chloré, et j'ai pensé qu'il y avait là un moyen simple d'établir la constitution de l'acétylacétone hexachlorée.

Une petite quantité de ce corps a été traitée par la quantité de soude correspondant à une molécule de soude pour une d'acétylacétone hexachlorée, ou plutôt par une quantité un peu inférieure à cette quantité théorique ; il se produit une réaction assez vive, et la dissolution de soude, étendue au préalable, se colore en brun. Il se précipite un liquide, plus lourd que l'eau, à odeur piquante, et dont le point d'ébullition est très inférieur à celui de l'acétylacétone hexachlorée ; il bout en effet au-dessous de 180°. C'est l'acétone trichlorée

$$CCl^3-CO-CH^3.$$

En effet, l'ammoniaque réagit avec une extrême énergie sur ce corps, en fournissant une grande quantité de chloroforme ; cette réaction caractérise nettement cette acétone : il se produit d'ailleurs en même temps de l'acétamide.

Il ne reste maintenant aucun doute sur la formule qu'il faut attribuer à l'acétylacétone hexachlorée ; c'est bien celle que j'ai indiquée plus haut. La soude la dédouble comme elle le fait pour l'acétylacétone elle-même ; il se produit du trichloracétate de soude et de la trichloracétone

$$CCl^3-CO-CH^2-CO-CCl^3 + NaOH$$
$$= CCl^3-CO-CH^3 + CCl^3-COONa.$$

Cette réaction établit donc : que les deux atomes d'hydrogène du chaînon central CH^2 de l'acétylacétone ne

Digitized by Google

sont pas attaquables par l'action directe du chlore : *ils se comportent donc exactement comme le font les atomes d'hydrogène des oxhydryles acides*. Je mentionne plus loin d'autres exemples de la réaction nettement acide des atomes d'hydrogène du groupement CH^2 compris entre deux groupements acétoniques.

De plus, le dédoublement de l'acétylacétone hexachlorée par les alcalis fournit un moyen qui pourra sans doute être utilisé pour préparer l'acétone trichlorée

$$CCl^3-CO-CH^3,$$

parfaitement exempte de son isomère

$$CCl^2H-CO-CH^2Cl.$$

Enfin, il est évident maintenant que le nombre des dérivés chlorés de l'acétylacétone est seulement le même que celui des dérivés chlorés de l'acétone ordinaire, puisque dans l'action du chlore la chaîne

$$-CO-CH^2-CO-$$

reste inattaquée.

Je me suis ensuite proposé de voir si l'action du brome était identique à celle du chlore.

Le brome attaque l'acétylacétone avec une extrême énergie, et les premières gouttes de ce corps qu'on laisse tomber dans l'acétylacétone s'y dissolvent, avec un sifflement tout à fait analogue à celui de l'anhydride phosphorique tombant dans l'eau. Dès les premières portions de brome ajoutées, il se dégage abondamment de l'acide bromhydrique; puis, peu à peu, la réaction s'apaise, le liquide légèrement rouge s'épaissit, et il faut chauffer pour activer la réaction.

Mon but étant, comme dans le cas du chlore, de pousser la réaction le plus loin possible, l'acétylacétone a été traitée par douze ou treize fois son poids de brome, ce qui correspond à 16 molécules de brome pour 1 d'acé-

Digitized by Google

tylacétone. Quand la réaction a été complètement terminée, on lave à l'eau pour enlever l'excès de brome, le tout se prend en masse, et il reste un magma épais, contenant de gros cristaux qu'on exprime à plusieurs reprises pour les débarrasser des portions liquides sirupeuses qui les imprègnent. La matière presque blanche qu'on obtient alors est dissoute dans l'éther bien exempt d'alcool, et purifiée par cristallisation.

J'ai obtenu aussi de belles aiguilles incolores, dont le point de fusion est 107°-108°, c'est-à-dire très voisin de celui de l'acétone perbromée. Mais le dosage de brome qui en a été fait différencie nettement ces deux composés. On a, en effet, trouvé à l'analyse :

Matière employé.....	0,2347
Bromure d'argent.....	0,4605

soit, en centièmes,

		Calculé pour $C^5H^2Br^6O^2$.
Br.....	83,21	83,62

L'acétone perbromée renferme 90,22 pour 100 de brome.

Ainsi, malgré le grand excès de brome employé, la substitution n'a pu aller au delà de l'hexabromure. Par analogie avec ce qui se passe pour le chlore, on peut admettre que la formule de ce composé est

$$CBr^3-CO-CH^2-CO-CBr^3.$$

Les alcalis réagissent facilement sur ce composé, qu'on ne peut pas laver à la soude pour le débarrasser du brome que contient le produit brut.

Quand on opère cette décomposition avec quelques précautions, on obtient un liquide coloré, plus lourd que

Digitized by Google

l'eau, à odeur vive et piquante, qui ne distille pas sans décomposition, mais réagit violemment sur l'ammoniaque en dégageant une odeur très vive de bromoforme. Ce liquide est l'acétone tribromée

$$CBr^3-CO-CH^3,$$

qui n'a pas été décrite. Je pense qu'en opérant avec précaution il sera facile de préparer cette acétone en quantités notables.

La décomposition de l'acétylacétone hexabromée s'effectue comme l'indique l'équation suivante

$$CBr^3-CO-CH^2-CO-CBr^3+KOH = CBr^3-CO-CH^3+CBr^3-COOK.$$

Mais la décomposition en acétones bromées et acides acétiques bromés se fait facilement, sous d'autres influences que celle des alcalis. Je n'ai pu encore déterminer exactement dans quelles conditions ; mais certaines opérations, menées trop rapidement, présentent un phénomène bizarre : le liquide se sépare en deux couches, la couche supérieure limpide, complètement soluble dans l'eau, et la seconde, très dense, insoluble, ne fournit plus d'acétylacétone hexabromée, mais des acétones penta et hexabromées. L'alcool, lui aussi, détruit l'acétylacétone hexabromée, que j'avais essayé d'y faire cristalliser, et laisse comme résidu après évaporation des liquides indistillables et incristallisables.

Les produits de l'action du brome sur l'acétylacétone, moins avancés que l'hexabromure, ne peuvent pas se distiller; ils ne paraissent jamais donner d'hydrates; leur séparation me paraît donc jusqu'à présent un problème insoluble.

Digitized by Google

Action des oxydants sur l'acétylacétone.

J'ai déjà indiqué précédemment que l'acétylacétone, comme on devait s'y attendre, est complètement détruite par les oxydants; l'acide chromique, le permanganate de potasse ne fournissent que de l'acide acétique. J'ai essayé de faire agir l'acide azotique; à froid, l'acide, même concentré, ne réagit pas, et il faut chauffer pour commencer la réaction. On voit alors la solution jaunir, des vapeurs nitreuses abondantes se dégager et le liquide entrer en ébullition; cette ébullition ne tarde pas à s'accélérer et dégénère en une explosion qui peut briser le ballon contenant le mélange.

En opérant avec précaution, c'est-à-dire en versant goutte à goutte l'acétylacétone dans l'acide nitrique chauffé doucement, la réaction est plus régulière.

Quand elle est terminée, on épuise par l'éther la solution azotique étendue d'un grand excès d'eau. L'évaporation de l'éther abandonne une notable quantité d'acide acétique; si l'on traite par la soude, il se fait, quand l'opération a été conduite avec une grande lenteur et à la plus basse température possible, un précipité jaune de nitrométhane.

Les produits de l'action de l'acide nitrique sur l'acétylacétone sont donc exactement les mêmes que ceux qui résultent de son action sur l'acétone ordinaire : ce qui est tout naturel, à cause de la facilité avec laquelle l'acétylacétone se dédouble en acétone et acide acétique.

Action du gaz ammoniac.

L'ammoniac sec réagit avec la plus grande facilité sur l'acétylacétone et fournit une réaction intéressante. Quand on fait passer dans une solution éthérée d'acétylacétone un courant de gaz ammoniac bien sec, on voit immédiate-

Digitized by Google

ment se précipiter de petites paillettes blanches à éclat nacré. Il faut se servir, pour faire passer le courant de gaz ammoniac, d'un tube large qu'on peut facilement déboucher, parce qu'il ne tarde pas à être complètement obstrué par le composé solide qui se forme.

On sépare par filtration rapide le précipité blanc, qu'on lave avec de l'éther anhydre et que l'on comprime ensuite fortement pour enlever l'éther.

Ce corps est très peu stable et déjà, à la température ordinaire, il dégage de l'ammoniaque et reprend l'odeur d'acétylacétone. C'est un simple composé d'addition, comme le montre l'analyse suivante :

Matière employée.....	0,3215
Ammoniaque.....	0,0480

soit, en centièmes,

		Calculé pour $C^5H^9O^2AzH^3$.
AzH^3.....	14,93	14,52

La constitution de ce corps est exprimée par la formule

$$CH^3-CO-CHAzH^4-CO-CH^3.$$

En effet, si l'on abandonne ces cristaux à la température de 25° à 30° en tube fermé, ils ne tardent pas à se résoudre en une huile presque incolore, exhalant une forte odeur d'acétamine.

Ce liquide, évaporé dans le vide, se prend en une masse de gros cristaux qui, exprimés et purifiés par cristallisation, possèdent toutes les propriétés de l'acétamide; le liquide qui les dissolvait est de l'acétone, ainsi qu'on le voit, en distillant au bain-marie une petite portion du liquide fourni par les cristaux. Le dédoublement s'effectue donc simplement en acétone et acétamide, comme l'exprime l'équation suivante :

$$CH^3-CO-CHAzH^4-CO-CH^3 = CH^3-CO-CH^3+CH^3-COAzH^2.$$

Digitized by Google

Tout autre est l'action des amines aromatiques. J'ai, en effet, mélangé de l'aniline et de l'acétylacétone dans la proportion de 1^{mol} d'acétylacétone pour 1^{mol} d'aniline : les deux liquides se mélangent facilement, et la solution reste limpide; mais, au bout de quelque temps et surtout sous l'influence d'une très légère élévation de température, on voit se séparer de l'eau. Le liquide résultant est soumis à la distillation et fournit, passant à la température de 285°-288°, un liquide limpide d'une odeur très agréable; il ne se solidifie pas par refroidissement.

CHAPITRE VI.

ACTION DU SODIUM ET HOMOLOGUES SUPÉRIEURS DE L'ACÉTYLACÉTONE. — MÉTHODES GÉNÉRALES POUR LA PRÉPARATION DES DIACÉTONES, DES ACÉTONES SIMPLES ET DE LEURS DÉRIVÉS.

Quand on projette un fragment de sodium dans de l'acétylacétone, on constate une vive réaction, l'hydrogène est déplacé et se dégage rapidement pendant que le sodium se dissout. Il y a en même temps formation d'un composé solide blanc, qui se précipite ; le liquide s'épaissit et finit par se prendre en masse; il reste cependant, à ce moment, une quantité notable d'acétylacétone qui n'a point réagi. Pour obtenir le composé solide qui se forme, à l'état de pureté, il convient de diluer l'acétylacétone dans un liquide que le sodium n'attaque pas : l'éther est celui qui convient le mieux. La réaction est très régulière, mais il faut employer du sodium coupé en lamelles très minces pour qu'il puisse se dissoudre facilement; le composé blanc qui prend naissance étant complètement insoluble dans l'éther, le sodium se recouvre d'une pellicule qui arrête l'action de l'acétylacétone. En se servant de fragments très petits et en agitant fréquemment, on évite cet inconvénient. Le précipité blanc très volumineux, qui s'est déposé au fond

Digitized by Google

du vase dans lequel se fait la réaction, est un dérivé monosodé de l'acétylacétone, ainsi que le montre l'analyse suivante :

Matière employée.....	0,4731
Carbonate de soude.....	0,2215

soit 19,40 pour 100 de sodium; la formule $C^5H^7NaO^2$ demande 18,85. Quant à la constitution de ce composé, elle est certainement exprimée par la formule suivante :

$$CH^3-CO-CHNa-CO-CH^3.$$

C'est un des hydrogènes du chaînon central qui a été remplacé par du sodium; en effet, il suffit d'ajouter de l'eau au composé pour le détruire et le transformer en acétate de soude et acétone. La réaction est immédiate, et la simple exposition du corps solide à l'air humide suffit pour provoquer cette décomposition. Le dérivé sodé est donc un acétylacétonate de sodium, et l'hydrogène du chaînon CH^2 se comporte exactement à la façon d'un hydrogène acide; nous verrons plus loin que les deux atomes d'hydrogène de ce groupement jouissent de la même propriété et que, l'un d'eux étant remplacé par un radical monovalent, on peut encore substituer du sodium à l'autre. Cela n'a rien qui doive nous étonner; on sait, en effet, et les exemples que j'ai donnés dans ce travail viennent à l'appui de ce principe, que, quand un groupe CH^2 est compris entre deux groupements CO ou CAz, les hydrogènes de ce chaînon CH^2 deviennent facilement remplaçables par un métal et jouent le rôle d'hydrogènes acides. Dans l'éther acétylacétique, par exemple, on obtient facilement le dérivé sodé

$$CH^3-CO-CHNa-COOC^2H^5.$$

Cette propriété est seulement beaucoup plus énergique encore dans l'acétylacétone que dans l'éther acétylacétique.

Digitized by Google

J'ai cherché à utiliser le composé sodé de l'acétylacétone à la synthèse d'une série d'homologues supérieurs de ce corps; pour cela, j'ai songé à faire réagir les iodures alcooliques sur le dérivé sodé : cela réussit parfaitement. C^5H^7ONa est mis en matras scellé avec un excès d'iodure d'éthyle, puis on chauffe au bain d'huile, pendant quelques heures, à la température de 150°. On s'aperçoit facilement du moment où la réaction est terminée, à l'inspection du résidu blanc contenu dans le matras; le composé sodé, peu dense, est très volumineux; l'iodure de sodium qui se produit dans la réaction se présente, au contraire, comme une poudre cristalline très dense. Quand la transformation est complète, on décante le liquide et on lave le précipité à l'alcool ou à l'éther. Les liquides de lavage sont réunis à celui qui a été décanté et l'on distille pour séparer le dissolvant et l'iodure d'éthyle en excès. On obtient ainsi un liquide incolore, d'une odeur très voisine de celle de l'acétylacétone, mais dont le point d'ébullition est de 175° à 180°.

On l'analyse et l'on obtient les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,4277
	Acide carbonique.....	1,0270
	Eau.....	0,3590
II.	Matière employée.....	0,1711
	Acide carbonique.....	0,4097
	Eau.....	0,1446

soit, en centièmes,

	I.	II.	Calculé pour $C^7H^{12}O^2$.
C.....	65,48	65,34	65,62
H.....	9,33	9,46	9,37

Cette composition répond exactement à celle de l'éthylacétylacétone

$$CH^3-CO-CH(C^2H^5)-CO-CH^3.$$

Digitized by Google

Quant à la constitution, celle du dérivé sodé étant établie, il ne saurait y avoir de doute; d'ailleurs, si nous appliquons à cette diacétone nouvelle le procédé qui nous a servi à établir la constitution de l'acétylacétone, il donnera immédiatement le même résultat.

J'ai traité 2^{gr} d'éthylacétylacétone par de la potasse caustique; on constate immédiatement une solidification de toute la masse et, si l'on chauffe légèrement, il distille un liquide incolore qui, rectifié à nouveau, passe à la température de 99°-101°. Il se combine immédiatement au bisulfite de sodium; ce caractère, son point d'ébullition et ses propriétés physiques l'identifient d'une manière certaine avec le méthylpropylcarbonyle, que M. Friedel a obtenu en distillant de l'acétate et du butyrate de chaux, et dont il a décrit les propriétés.

L'équation suivante exprime ce dédoublement :

$$CH^3-CO-CH(C^2H^5)-CO-CH^3 + KOH$$
$$= CH^3-CO-CH^2-C^2H^5 + CH^3-CO\,OK.$$

L'éthylacétylacétone est un liquide incolore, d'une odeur assez agréable; elle bout à la température de 178°-179° sous la pression normale. Elle est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'acétylacétone; elle se mélange en toutes proportions aux autres dissolvants : éther, alcool, chloroforme. Je n'ai pas réussi à obtenir une combinaison définie avec le bisulfite de sodium : comme avec l'acétylacétone, le mélange s'échauffe très fortement; mais, même après refroidissement énergique, il ne se produit pas de combinaison cristallisée. Les propriétés générales sont les mêmes que celles de l'acétylacétone; j'ai indiqué plus haut la décomposition en méthylpropylcarbonyle et acétate de potasse sous l'influence de cet alcali.

La production de l'éthylacétylacétone au moyen du dérivé sodé de l'acétylacétone montrait évidemment que le

Digitized by Google

procédé suivi pour sa préparation est général et peut servir à la préparation de tous les homologues compris dans la formule générale

$$CH^3-CO-CH(C^nH^{2n+1})-CO-CH^3.$$

Pour le vérifier une fois de plus, j'ai fait réagir, en suivant la même méthode, l'iodure d'isoamyle sur l'acétylacétonate de sodium. 18^{gr} de ce dernier composé ont été additionnés d'un grand excès d'iodure d'isoamyle, et chauffés en matras scellé à la température de 175°-180° pendant six heures. La réaction est complète et tout le dérivé sodé est transformé ; le produit de la réaction a été isolé comme je l'ai indiqué précédemment. On obtient, en rectifiant au thermomètre, un liquide bouillant bien, sans décomposition, à la température de 220°-225° ; c'est le dérivé isoamylé de l'acétylacétone

$$CH^3-CO-CH(C^5H^{11})-CO-CH^3.$$

Il était intéressant d'étudier les produits de son dédoublement par la potasse, aucun méthylhexylcarbonyle n'ayant été obtenu par synthèse totale ; et l'un d'eux, l'acétone caprylique, ayant été dérivé du caprylidène de l'huile de ricin (1).

Sur cette nouvelle diacétone, comme sur les précédentes, la potasse réagit à froid ; pour obtenir la décomposition, j'ai mis la quantité théoriquement nécessaire de potasse solide, et j'ai chauffé jusqu'à sa dissolution complète ; en continuant à chauffer, il distille un liquide limpide d'une odeur très agréable, rappelant cependant l'odeur de l'alcool isoamylique.

Rectifié soigneusement, ce liquide bout à 170°-171° sous la pression de 760^{mm} ; il se combine au bisulfite de sodium, mais lentement ; le mélange devient d'abord

(1) BÉHAL, *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVII, p. 33.

Digitized by Google

épais et prend la consistance du beurre; puis au bout de vingt-quatre heures le tout s'est solidifié et transformé en beaux cristaux incolores.

C'étaient bien là les propriétés du méthylhexylcarbonyle du caprylidène. La préparation de cette acétone est très facile, et sa constitution étant nettement établie, il est facile de s'en servir pour étudier d'une manière sûre l'acide isocaprylique isobutylacétique qui doit résulter de son oxydation.

Une autre propriété générale des diacétones obtenues par ce procédé est de posséder encore un hydrogène remplaçable par le sodium : c'est le second atome d'hydrogène du chaînon CH^2 qui est éliminé, et les dérivés sodés qu'on obtient ont la forme

$$CH^3-CO-CNa(C^nH^{2n+1})-CO-CH^3.$$

J'ai essayé cette réaction sur l'éthylacétylacétone, et j'ai constaté qu'il se produit un composé solide, blanc, tout à fait semblable à celui que fournit l'acétylacétone; mais la réaction est beaucoup moins vive et nécessite pour se terminer l'intervention de la chaleur.

Ce composé, lavé à l'éther anhydre, a été traité par l'iodure d'éthyle en matras scellé, chauffé au bain d'huile pendant six heures entre 175°-180°.

On reprend par l'éther et l'on distille.

J'ai obtenu ainsi un liquide bouillant entre 200° et 205°; c'est la diéthylacétylacétone

$$CH^2-CO-C(C^2H^6)^2-CO-CH^3,$$

que la potasse dédouble comme toutes les autres diacétones dont j'ai parlé :

$$O^9H^{16}O^2 + KOH = CH^3-CO-CH(C^2H^5)^2 + CH^3-COOK.$$

La réaction que je viens d'exposer a une importance considérable, tant par sa généralité que par la facilité

Digitized by Google

avec laquelle elle permet de préparer un grand nombre d'acétones qu'il était très difficile d'obtenir.

Je viens de montrer, en effet, que la réaction des iodures alcooliques sur les dérivés sodés de l'acétylacétone fournit une méthode générale pour la préparation des diacétones comprises dans la formule générale

$$CH^3-CO-C\begin{cases}C^nH^{2n+1}\\ C^mH^{2m+1}\end{cases}-CO-CH^3.$$

D'après ce que j'ai dit sur l'hydrogénation de l'acétylacétone, on pourra, par le même moyen, préparer tous les glycols bisecondaires symétriques, compris dans la formule générale

$$CH^3-CHOH-C\begin{cases}C^nH^{2n+1}\\ C^mH^{2m+1}\end{cases}-CHOH-CH^3.$$

J'ai montré que, en même temps que le glycol amylique, dérivé de l'acétylacétone, on pouvait obtenir la pinacone correspondante, nouvel alcool tétratomique; il est permis d'espérer que cette réaction se passera de la même manière avec les diacétones supérieures.

Le dédoublement par la potasse de cette série de diacétones donne le moyen le plus commode, et celui qui fournit les meilleurs rendements, de préparer les acétones simples répondant à la formule générale

$$CH^3-CO-CH\begin{cases}C^nH^{2n+1}\\ C^mH^{2m+1}\end{cases}.$$

La seule méthode employée pour les acétones un peu élevées était la préparation au moyen de dérivés de l'éther

Digitized by Google

acétylacétique, méthode très coûteuse et très pénible à cause de la faiblesse des rendements.

Il résulte immédiatement de là qu'il sera facile de préparer les alcools secondaires correspondants et la série des carbures acétyléniques, dérivés de ces acétones. De toutes les réactions que j'ai exposées, dans cette étude de l'acétylacétone et de quelques dérivés, il résulte que le groupement CH^2 que contient l'acétylacétone est doué de propriétés nettement acides, et que les hydrogènes de ce groupe jouissent de toutes les propriétés des atomes d'hydrogène typique des acides. L'action du chlore, du brome, de l'ammoniaque et du sodium démontrent surabondamment ce fait.

Cette propriété paraît d'ailleurs commune à tous les composés renfermant un groupe CH^2 compris entre deux groupes acétoniques, ou même deux groupes CAz. Presque toutes les synthèses qui ont été effectuées au moyen de l'éther acétylacétique sont fondées sur cette propriété. Les dérivés métalliques qu'on obtient par substitution du sodium à un des hydrogènes du chaînon central de l'acétylacétone sont de véritables sels.

Je montrerai plus loin que le sodium n'est pas le seul métal capable de se substituer à ces hydrogènes, et que l'on peut obtenir des dérivés métalliques parfaitement définis renfermant de l'aluminium.

J'avais remarqué que la rectification de l'acétylacétone laisse toujours un faible résidu qui finit par cristalliser à la longue. On trouve, en effet, dans ces résidus, de petits cristaux rouges, présentant la forme de prismes droits et terminés par des pyramides. En les examinant au microscope polarisant, on constate qu'ils agissent vivement sur la lumière polarisée et éteignent, dans deux directions rectangulaires, la direction des arêtes du prisme et la direction perpendiculaire à celle-là.

J'ai cherché à purifier le plus possible cette substance,

Digitized by Google

dont je ne possédais que quelques décigrammes. Elle est soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, complètement insoluble dans l'éther de pétrole et la benzine.

Après plusieurs cristallisations répétées dans l'éther, on obtient de petits cristaux d'un rouge vif transparent, mais toujours souillés par une matière brune, goudronneuse, que je n'ai pu enlever complètement. La substance, purifiée autant que possible, fond à 167° en un liquide d'un beau rouge foncé, qui se solidifie de nouveau par refroidissement.

Ce composé contient de l'aluminium ; l'analyse ne pouvait donner de résultats exacts, à cause de la matière organique dont je n'ai pu débarrasser les cristaux ; cependant on a dosé l'aluminium :

Matière employée.....	0,2858
Alumine.....	0,0412

soit 7,69 pour 100 d'aluminium. La formule

$$(C^5H^7O^2)^6Al^2$$

en exige 8,33. Cependant, par analogie avec ce qui se passe pour l'éther acétylacétylacétique, que je décrirai plus loin, je pense que l'on doit adopter cette formule : ce serait une acétylacétonate d'aluminium.

Ce composé est très stable, fond sans décomposition et, chauffé fortement, se décompose en se volatilisant partiellement ; à la manière d'un composé dans lequel l'aluminium n'est pas lié à l'oxygène. D'ailleurs les acides ne le décomposent pas à froid ; il se dissout dans l'acide azotique, et ce n'est qu'en chauffant qu'on obtient sa décomposition.

J'ai cherché à reproduire directement ce composé, en faisant agir l'acétylacétone sur l'acétate d'alumine. Je n'ai pu réussir, non plus qu'avec d'autres métaux. Cependant

Digitized by Google

une solution d'acétylacétone, bouillie longtemps avec de l'acétate d'alumine, prend une coloration rose, tout à fait analogue à celle des solutions d'où a été retiré le composé dont je viens de parler.

CHAPITRE VII.

ACTION DES ALCOOLS SUR LE COMPOSÉ ORGANOMÉTALLIQUE; SYNTHÈSES DES ÉTHERS DE L'ACIDE ACÉTYLACÉTYLACÉTIQUE.

J'ai émis dans le Chapitre précédent l'hypothèse que l'acétylacétone résulte de la décomposition spontanée de l'acide acétylacétylacétique en anhydride carbonique et acétylacétone. Le fait du dégagement de l'acide carbonique pendant la destruction du composé $C^{12}H^{14}O^{6}Al^{2}Cl^{8}$ et la constitution, maintenant parfaitement connue, de l'acétylacétone rendent cette hypothèse vraisemblable; on a, en effet,

$$CH^{3}-CO-CH^{2}-CO-CH^{2}-COOH = CO^{2}+CH^{3}-CO-CH^{2}-CO-CH^{3}.$$

Mais il importait de la démontrer d'une manière plus certaine et de rechercher en même temps si, à défaut de l'acide libre, il ne serait pas possible de préparer quelques-uns de ses éthers, ou de ses sels. J'ai pensé immédiatement que, si l'on substituait l'alcool absolu à l'eau dans la composition du composé organométallique, on pourrait obtenir l'éther éthylique de l'acide présumé. En effet, d'après notre hypothèse, tout se passe, quand on ajoute l'eau, comme si l'on avait affaire au chlorure de cet acide; en substituant l'alcool à l'eau, on devrait donc obtenir un éther

$$CH^{3}-CO-CH^{2}-CO\,CH^{2}-COCl + C^{2}H^{6}O = CH^{3}-CO-CH^{2}-CO-CH^{2}-COOC^{2}H^{5} + HCl.$$

Digitized by Google

Une nouvelle préparation du composé organométallique a donc été entreprise.

Le ballon qui le contenait a été surmonté d'un entonnoir à robinet, permettant d'introduire de l'alcool et muni d'un tube à dégagement communiquant avec une série de flacons fortement refroidis, pour condenser les produits volatils, s'il s'en forme ; l'appareil était enfin terminé par un tube permettant de recueillir les gaz dégagés dans la réaction.

Dès les premières gouttes d'alcool ajoutées, il se manifeste une réaction très vive, suivie d'un dégagement abondant d'acide chlorhydrique et d'un échauffement considérable. Dans les matras refroidis, il ne se condense rien et il ne se dégage pas d'autre gaz que de l'acide chlorhydrique ; on n'observe pas non plus de formation de chlorure d'éthyle. On ajoute de l'alcool jusqu'à dissolution complète du composé organo-métallique, et l'on obtient un liquide visqueux, presque incolore, que l'on ne peut distiller, même dans le vide, sans provoquer une décomposition totale. Afin de détruire les combinaisons d'alcool et de chlorure d'aluminium qu'il contient, on le traite par un excès d'eau : il se dissout entièrement en colorant la solution en rose vif. J'ai cherché alors à épuiser cette solution par un dissolvant approprié. C'est le chloroforme qui, cette fois encore, convient le mieux ; après plusieurs épuisements, on obtient un liquide rougeâtre ; rectifié, la majeure partie passe à 180°-182° sous la pression normale. Je reviendrai plus loin sur ce résultat. Je n'ai pas tardé à reconnaître qu'il était nécessaire d'éviter, autant que possible, l'échauffement de la masse liquide pendant la réaction, et j'ai alors modifié le procédé de préparation de la manière suivante :

Le composé organo-métallique, préparé comme d'ordinaire et débarrassé du chloroforme qu'il retient (il se présente alors sous la forme d'une poudre blanche), est

Digitized by Google

jeté par petites portions dans de l'alcool en excès fortement refroidi pendant tout le temps de la réaction. La dissolution est assez lente; quand elle est achevée, on verse le liquide visqueux obtenu dans de l'eau, que l'on a soin de ne pas employer en trop grand excès; il se précipite alors une huile rougeâtre que l'on peut facilement séparer par décantation. On rectifie au thermomètre et l'on sépare ainsi quatre portions distinctes:

1° De l'éther acétique, facilement reconnaissable à son point d'ébullition et à son odeur;

2° Une portion liquide bouillant à 180°-182°, identique à celle obtenue dans l'opération décrite précédemment;

3° Un second liquide, incolore, qui ne distille pas à l'air, mais passe entre 120° et 125° sous la pression de 18^{mm} à 20^{mm};

4° Enfin, il reste dans le ballon un résidu solide cristallin, rouge foncé.

Étude du liquide bouillant à 180°.

J'ai tout d'abord déterminé la composition centésimale et le poids moléculaire de ce composé; l'analyse donne les résultats suivants:

I.	Matière employée.....	0,2483
	Acide carbonique.....	0,5040
	Eau.....	0,1796
II.	Matière employée.....	0,2508
	Acide carbonique.....	0,5077
	Eau.....	0,1794

soit, en centièmes,

	I.	II.	Théorie pour $C^6H^{10}O^2$.
C.....	55,34	55,10	55,38
H.....	8,00	7,93	7,69

Digitized by Google

D'ailleurs, la densité de vapeur prise par la méthode de V. Meyer dans la vapeur de benzoate d'amyle :

Matière employée.....	0,1552
Volume d'eau déplacé	$27^{cc},2$
Pression barométrique réduite	$761^{mm},4$
Température à laquelle la lecture a été faite.	13°

ce qui conduit au chiffre de 4,68 pour la densité de vapeur; la formule $C^6H^{10}O^3$ demande 4,50. Le composé en question a donc bien la formule $C^6H^{10}O^3$; c'est de l'éther acétylacétique.

En effet, la soude étendue le dédouble en acétone et alcool ; il présente, du reste, tous les caractères de cet éther. La quantité d'éther acétylacétique qu'on recueille est d'autant plus grande que la réaction de l'alcool sur le composé organométallique a été menée plus vite et que l'échauffement a été plus considérable. Cela explique comment, dans la première opération tentée, je n'avais recueilli que cet éther et pas d'autre liquide. La présence simultanée de l'éther acétique et de l'éther acétylacétique s'expliquent aisément par une décomposition que subit l'éther acétylacétique, et qui nous servira à le caractériser; en présence d'alcool et d'acide chlorhydrique, il y a dédoublement en éthers acétique et acétylacétique :

$$CH^3-CO-CH^2-CO-CH^2-COOC^2H^5+C^2H^6O$$
$$=CH^3-COOC^2H^5+CH^3-CO-CH^2-COO^2H^5;$$

il suffit d'une très légère élévation de température pendant la préparation pour provoquer ce dédoublement.

Liquide bouillant à 120°-125° *dans le vide.*

La présence des deux éthers précédents était déjà un argument en faveur de l'existence de l'éther acétylacétylacétique; j'ai alors soumis à une nouvelle rectification dans le vide le composé bouillant entre 120° et 125° ; j'ai isolé

Digitized by Google

la portion principale bouillant à 122°-124°, sous une pression de 18^{mm}, et j'ai obtenu les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,3048
	Acide carbonique.....	0,6212
	Eau.....	0,1967
II.	Matière employée.....	0,2711
	Acide carbonique.....	0,5536
	Eau.....	0,1764

ce qui conduit à la composition centésimale suivante :

			Théorie pour	
	I.	II.	$C^8H^{12}O^4$	$C^6H^{10}O^5$.
C.....	55,57	55,69	55,81	55,38
H.....	7,14	7,23	6,94	7,69

Ces chiffres diffèrent déjà notablement de ceux auxquels conduit l'éther acétylacétique; mais il est nécessaire de déterminer le poids moléculaire pour savoir exactement à quel composé on a affaire.

J'ai essayé de me servir de la méthode de Meyer, en opérant dans la vapeur de diphénylamine et dans celle de benzoate d'amyle. En opérant dans l'air, j'ai toujours eu une explosion dans l'appareil, qui s'est brisé plusieurs fois; mais, même en remplissant le tube de Meyer avec de l'azote sec, je n'ai pu éviter une décomposition plus ou moins avancée, de sorte que les nombres obtenus, tous supérieurs à la densité de l'éther acétylacétique, étaient encore trop faibles pour l'éther présumé; d'ailleurs le liquide, après l'opération, avait toujours notablement noirci. J'ai alors essayé de me servir du procédé de Gay-Lussac modifié par Hoffmann, et voici les résultats obtenus :

Poids de la substance.....	0,1323
Volume de la vapeur.....	93^{cc}
Température.....	190°

Digitized by Google

Hauteur du mercure dans le manchon....	$39^{c},9$
» » hors du manchon....	10^{c}
Pression extérieure réduite à 0°.....	751^{mm}
Température dans la cuve à mercure.....	18°
Correction due à l'air contenu dans l'appareil.....	11^{mm}

On a opéré dans la vapeur d'aniline commerciale bouillant à 190°. Tous les calculs effectués, on trouve pour la densité de vapeur le nombre 5,89, qui correspond au poids moléculaire 170. La formule $C^{8}H^{12}O^{4}$, dont le poids moléculaire est 172, demande 5,95; l'accord est donc complet et la formule $C^{8}H^{14}O^{4}$ établie. Quant à la constitution de ce composé, elle résulte évidemment du mode de formation et du dédoublement en éthers acétique et acétylacétique sous l'influence de l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool. Elle est exprimée par le schéma suivant :

$$CH^{3}-CO-CH^{2}-CO-CH^{2}-COO-C^{2}H^{5}.$$

La meilleure manière de caractériser cet éther est de le faire réagir sur la phénylhydrazine, exactement comme on l'a déjà fait pour l'acétylacétone; il se produit une huile résultant de la substitution de deux groupes ($Az-AzHC^{6}H^{5}$) aux deux oxygènes acétoniques, et le composé qui prend naissance a pour formule

$$CH^{2}-C(Az-AzHC^{6}H^{5})-CH^{2}$$
$$-C(Az-AzHC^{6}H^{5})-CH^{2}-COOC^{2}H^{5};$$

il est impossible de le distiller, parce qu'il perd de l'eau et subit des condensations compliquées; l'action de la phénylhydrazine sur l'acétylacétone que j'ai indiquée plus haut établit suffisamment sa formule.

Comme on devait s'y attendre, le sodium réagit avec

Digitized by Google

une grande énergie sur l'éther acétylacétique, et le dérivé solide qui se forme a pour formule

$$C^8H^{11}O^4Na.$$

Mais il ne m'a pas été possible de décider si la substitution porte sur le premier chaînon CH^2 ou le second. Ce composé se détruit très facilement par l'eau; il pourra sans doute fournir avec les iodures alcooliques des dérivés qui permettront d'en établir la constitution.

Le brome agit énergiquement, lui aussi, sur l'éther acétylacétylacétique; mais je n'ai obtenu ainsi que des composés qu'il est impossible de distiller, et qui ne se solidifient pas.

Les autres alcools réagissent facilement sur le composé organométallique, et permettent d'obtenir la série des éthers de l'acide acétylacétylacétique. Il est important, pour obtenir ces éthers, d'opérer avec précaution et à froid; dans une opération menée rapidement et à une assez haute température, je n'ai obtenu que de l'éther acétylacétique : c'est là d'ailleurs un mode de préparation fournissant de bons rendements.

Après la distillation de l'éther acétylacétylacétique, il reste dans le ballon un résidu rouge foncé qui ne peut se distiller, mais qui, par refroidissement, se solidifie complètement et présente une structure cristalline.

Repris par l'éther de pétrole, il s'y dissout facilement à chaud et cristallise par refroidissement en grosses aiguilles d'un rouge foncé; pour arriver à l'obtenir pur, il faut le dissoudre à plusieurs reprises dans l'alcool absolu, où il est très soluble à chaud, et le purifier par des cristallisations successives. On obtient ainsi de jolies aiguilles d'un rouge clair, qui se présentent sous la forme de prismes probablement clinorhombiques.

L'angle plan des faces latérales du prisme est de 76°, 5;

Digitized by Google

ces cristaux agissent très vivement sur la lumière polarisée et éteignent obliquement, et les angles d'extinction avec les arêtes du prisme sont de 42° à 43° d'une part, de 47° à 48° de l'autre. L'examen cristallographique montre tout de suite que cette substance est très différente du composé organométallique dont j'ai déjà parlé et que j'ai trouvé dans les résidus de l'acétylacétone; ces derniers sont en effet des prismes orthorhombiques nettement définis.

D'ailleurs, le point de fusion du composé dont je m'occupe maintenant est 129°-130°, et les dissolvants ne sont point les mêmes : la ligroïne dissout facilement celui-ci et ne dissout nullement l'autre; l'alcool dissout beaucoup plus facilement ce composé, fusible à 130°, que l'autre, fusible à 167°.

Tous deux contiennent de l'aluminium. Le corps fusible à 130°, obtenu en quantité très notable, a pu être très facilement obtenu à l'état de pureté, et son analyse conduit aux résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,3302
	Acide carbonique.....	0,6443
	Eau.....	0,1878
II.	Matière employée.....	0,2804
	Alumine.....	0,0249
III.	Matière employée.....	0,2573
	Alumine.....	0,0242

soit, en centièmes,

	I.	II.	III.	Calculé pour $(C^6H^{11}O^4)^6Al^2$.
C.....	53,24	»	»	53,33
H.....	6,29	»	»	6,11
Al.....	»	4,96	4,97	5,00

L'alumine a été dosée par deux procédés différents :

Digitized by Google

d'abord en décomposant, par l'ammoniaque, la solution alcoolique du composé, puis en attaquant ce corps par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique.

Ces nombres correspondent très exactement à la formule $(C^8H^{11}O^4)^6Al^2$; on peut donc considérer ce composé comme un véritable sel métallique de l'éther acétylacétylacétique.

Les propriétés de ce corps sont très remarquables : il est d'une stabilité considérable, et les acides ne l'attaquent pas à froid, l'acide sulfurique même concentré ne le détruit pas ; l'acide azotique le dissout en le colorant en rouge, mais ce n'est qu'en chauffant qu'il l'attaque. L'ammoniaque le décompose, en précipitant de l'alumine.

Chauffé, il fond sans décomposition, et ce n'est qu'en le portant à une haute température qu'il se détruit, mais alors presque avec explosion. En brûlant, il donne de l'alumine qui tapisse les parois du tube dans lequel on l'a chauffé.

Toutes ces propriétés sont communes à ce composé et à celui dont j'ai parlé plus haut : c'est pourquoi il me paraît vraisemblable d'admettre qu'ils sont dus à la soudure de 6 molécules, de l'éther acétylacétylacétique pour l'un, et de l'acétylacétone pour l'autre, avec 2 atomes d'aluminium. Cette réunion aurait lieu, non pas par l'intermédiaire de l'oxygène, comme dans les sels ordinaires d'aluminium, mais par un des groupes acides CH^2 de ces deux corps.

Ces deux composés organométalliques seraient alors de véritables analogues des dérivés sodés de l'acétylacétone et de l'éther acétylacétylacétique.

Digitized by Google

CHAPITRE VIII.

APPLICATION DE LA RÉACTION AUX AUTRES CHLORURES D'ACIDE.

Il était important de savoir si la réaction qui se fait si facilement avec le chlorure d'acétyle se produirait également avec les autres chlorures, et si, l'acide acétylacétylacétique ne pouvant s'isoler, on pourrait arriver à obtenir un homologue stable à l'état de liberté.

Je me suis d'abord adressé au chlorure de butyryle et j'ai constaté que, quand on le traite par le chlorure d'aluminium, il se produit une réaction tout à fait semblable à celle du chlorure d'acétyle.

J'ai pris 43^{gr} de ce chlorure, et je les ai additionnés par fractions successives de 20^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre ; on maintient le mélange à la température de 60° environ, au bain-marie ; il s'est dégagé 15^{gr} d'acide chlorhydrique.

Par refroidissement, la masse se solidifie ; mais elle n'est pas incolore, comme dans le cas du chlorure d'acétyle, mais bien fortement colorée en noir, par des produits de décomposition.

Cette production de matières goudronneuses n'a pu être évitée, même en diluant le chlorure de butyryle dans du chloroforme, comme je l'avais fait pour le chlorure d'acétyle. Aussi le composé organométallique qui se dépose au sein du dissolvant n'a-t-il jamais pu être obtenu dans un état de pureté assez grande pour être soumis à l'analyse.

Quand la réaction est terminée, on traite par l'eau, afin de détruire le composé organométallique ; il reste une masse semi-fluide colorée en vert foncé. Pour la séparer de l'eau, on la dissout dans du chloroforme.

Une petite portion du chloroforme est abandonnée à

Digitized by Google

l'évaporation spontanée; le reste est distillé et abandonne un résidu huileux de couleur foncée.

Ce résidu a été soumis à la distillation ; à l'air il passe une petite quantité de liquide sans point d'ébullition fixe, et l'on voit le thermomètre monter jusque vers 300° sans rien obtenir. J'ai alors continué la rectification dans le vide et j'ai obtenu, bouillant à la température de 216° sous la pression de 14^{mm}, un liquide à peu près incolore.

Par refroidissement, il se prend en masse. On exprime les cristaux ainsi obtenus, encore souillés par une huile à odeur butyrique ; puis on dissout dans le chloroforme et on laisse évaporer à l'air. On obtient ainsi de très beaux cristaux transparents, dont le point de fusion est 107°.

L'analyse de ce composé fournit les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,6230
	Acide carbonique.....	0,9049
	Eau.....	0,2863
II.	Matière employée.....	0,2471
	Acide carbonique.....	0,6195
	Eau.....	0,1927

soit, en centièmes,

			Calculé pour	
			$C^{12}H^{20}O^4$.	$C^{12}H^{14}O$.
H.....	8,78	8,65	8,94	8,57
C.....	68,27	68,39	63,15	68,57

Ces nombres correspondent non pas à la formule $C^{12}H^{20}O^4$, à laquelle je m'attendais, mais à cette formule, moins une molécule d'eau. Ce n'est donc pas l'acide dibutyrylbutyrique que j'avais obtenu : je vais montrer que c'est un anhydride de cet acide, anhydride dont la forma-

Digitized by Google

tion n'est pas due à la réunion de 2 molécules d'acide avec élimination d'eau, mais à l'élimination d'une molécule d'eau à l'intérieur de la molécule.

Pour fixer la formule présumée, il était nécessaire de connaître le poids moléculaire de cette substance; j'ai essayé, à diverses reprises, de prendre la densité de vapeur par la méthode de Meyer, en opérant dans la vapeur de mercure. Celle de diphénylamine ne suffit pas; il n'y a pas de volatilisation.

Malheureusement, à cette température, quelles que soient les précautions que l'on prenne, il y a décomposition de la substance, même si l'on opère dans un appareil au préalable rempli d'azote sec.

Je me suis servi alors, pour déterminer ce poids moléculaire, de ce fait que ce composé présente une réaction nettement acide, et je l'ai saturé par la potasse alcoolique.

J'ai pesé exactement $0^{gr},210$ de ce composé, et je l'ai dissous dans l'alcool, puis j'ai ajouté une goutte de solution alcoolique de phtaléine du phénol. Puis j'ai fait tomber goutte à goutte une solution très étendue de potasse alcoolique, jusqu'à neutralisation complète.

La solution était telle, que $23^{cc},4$ renferment exactement $0^{gr},056$ de potasse; il a fallu employer $27^{cc},0$ de la solution pour arriver à la neutralisation complète, c'est-à-dire $0^{gr},060$ de potasse. Or, si l'on admet le poids moléculaire 210 de la formule $C^{12}H^{18}O^3$, il aurait fallu $0^{gr},059$ de potasse.

L'accord est très satisfaisant, et l'expérience, plusieurs fois répétée avec des solutions de concentration variée, a toujours donné le même résultat.

Le composé $C^{12}H^{18}O^3$ agit donc comme un acide monobasique; mais sa saturation par la potasse donne des sels dont la formule est $C^{12}H^{19}O^4K$; il y a fixation d'une molécule d'alcali.

Digitized by Google

Tout ce qui précède permet donc d'attribuer à ce composé la formule suivante :

$$CH^3-CH^2-CH^2-CO-CH^2-CH^2-CH^2-CO-CH-CH^2-CH^2-CO$$

en supposant que l'élimination d'eau dans la molécule de l'acide $C^{12}H^{20}O^4$ se fait comme je l'ai figuré dans le schéma précédent ; il est évident que jusqu'ici il est impossible de décider si elle se fait bien comme je l'indique.

J'ai cherché à faire les sels de l'acide dibutyrylbutyrique ; en saturant par la soude ou la potasse la solution alcoolique de ce composé et en évaporant ensuite cette solution, on obtient un sel facilement soluble dans l'eau, déliquescent même, alors que le composé primitif était complètement insoluble ; mais ils sont l'un et l'autre incristallisables.

Le sel de baryum, cristallisé en fines aiguilles, est soluble dans l'eau et dans l'alcool à peu près de la même manière que le chlorure de baryum ; ce qui en rend la purification très difficile.

Quand on traite une solution des sels de soude ou de potasse par le nitrate d'argent, il se fait un précipité blanc floconneux ; mais il se détruit spontanément et ne tarde pas à noircir complètement.

J'ai cherché à faire l'éther de l'acide dibutyrylbutyrique.

En faisant agir sur le composé organométallique l'alcool absolu, je n'ai pu réussir par ce procédé, et je n'ai obtenu ainsi que de l'éther butyrique et un liquide bouillant à la température de 130° dans le vide : ce dernier présente une composition voisine de l'éther butyrylbutyrique, dont la formation s'expliquerait facilement.

On voit par cet exposé succinct que l'analogie entre la

Digitized by Google

réaction du chlorure d'acétyle et celle du chlorure de butyryle paraît complète. J'ai d'ailleurs constaté, sans pousser jusqu'à présent l'étude de ces réactions plus loin, que les chlorures de propionyle, d'isobutyryle et de valéryle fournissent, eux aussi, des combinaisons avec le chlorure d'aluminium, et que la destruction de ces composés par l'eau fournit des produits à réaction nettement acide.

Pour le chlorure de propionyle, particulièrement, on obtient un liquide fortement acide, bouillant entre 280° et 285°. Il y a là une longue série de recherches qui ne pouvaient entrer dans le cadre de ce travail.

CHAPITRE VIII.

ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LE CHLORAL.

Certains phénomènes, que j'avais observés dans l'action du chloral sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, m'avaient fait penser que peut-être une réaction analogue à celle que j'ai décrite pour les chlorures d'acides se produisait aussi avec le chloral. J'ai cherché à étudier l'action du chlorure d'aluminium seul sur le chloral et j'ai constaté que cette action est très régulière, mais tout à fait différente de celle qu'il exerce sur les chlorures d'acides gras.

100^{gr} de chloral anhydre sont mis dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, et portés à la température de 60-70°; on y ajoute du chlorure d'aluminium anhydre, qui se dissout dans le chloral; la masse s'épaissit peu à peu, et il ne se dégage pas d'acide chlorhydrique. La quantité de chlorure d'aluminium ajoutée était celle qui est théoriquement nécessaire pour enlever tout l'oxygène du chloral.

Quand tout est dissous, on jette dans l'eau en grand excès, et il se dégage alors de l'acide chlorhydrique en abondance. Au fond de l'eau reste une huile incolore

Digitized by Google

complètement insoluble. Je l'ai rectifiée, et j'ai obtenu une portion liquide considérable sans point d'ébullition parfaitement fixe, entre les températures de 120° à 135°, puis le thermomètre monte rapidement, et à la température de 239°,5-240° sous la pression normale passe un liquide incolore, d'une odeur absolument semblable à celle du choral.

Ce liquide étant parfaitement défini et paraissant exempt de tout mélange, je l'ai soumis à l'analyse. Voici les résultats obtenus :

I.	Matière employée.....	0,2360
	Acide carbonique.....	0,1388
	Eau.....	0,0195
II.	Matière employée.....	0,3412
	Acide carbonique.....	0,1993
	Eau.....	0,0252
III.	Matière employée.....	0,1926
	Chlorure d'argent.....	0,5611
IV.	Matière employée.....	0,446
	Chlorure d'argent.....	1,3008

soit, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $n(C^2Cl^3OH)$.
C.....	16,02	15,94	»	»	16,27
H.....	0,92	0,82	»	»	0,69
Cl.....	»	»	72,01	72,12	72,21

Ces chiffres montrent que le liquide bouillant à 239°-240° a exactement la composition du chloral; il possède d'ailleurs les propriétés d'un polymère de ce corps.

L'hydrogénation ne fournit absolument que de l'alcool. Traité par la potasse, il se décompose à chaud en chloroforme et formiate de potasse.

Oxydé par l'acide azotique, il fournit en abondance de l'acide trichloracétique.

Digitized by Google

On peut donc considérer ce corps comme étant un polymère du chloral, probablement nouveau, puisque celui qui a été décrit par Cloëz sous le nom de *métachloral* a, d'après cet auteur (¹), le point d'ébullition 182°, extrêmement différent de celui du composé que je décris, et auquel on pourrait donner le nom de *parachloral*.

J'ai alors entrepris la rectification du produit impur bouillant à une température voisine de 130°. Après plusieurs distillations, on finit par obtenir un liquide qui bout à 125°; je l'ai analysé et j'ai trouvé :

I.	Matière employée.....	0,5035
	Acide carbonique	0,2666
	Eau.....	0,0057
II.	Matière employée.....	0,2347
	Chlorure d'argent.....	0,8110

soit, en centièmes,

	I.	II.	Calculé pour C^2Cl^4.
C.....	14,43	»	14,46
H	0,11	»	0,00
Cl.....	»	85,21	85,54

La quantité d'eau trouvée à l'analyse est complètement négligeable et rentre dans les limites de l'erreur probable. Ce liquide présente donc exactement la composition de l'éthylène tétrachloré C^2Cl^4.

D'ailleurs, les portions voisines présentent une composition tout à fait identique, et la variation des points d'ébullition est expliquée par la présence d'une très petite quantité de sesquichlorure de carbone C^2Cl^6, qui suffit pour changer très notablement les propriétés physiques de l'éthylène tétrachloré.

La formation d'un corps de formule C^2Cl^4, en partant

(¹) *Bulletin de la Société chimique*, t. I, p. 119.

Digitized by Google

du chloral, portait à se demander si ce liquide était bien identique à l'éthylène tétrachloré, ou à son isomère non isolé jusqu'ici, le trichlorchloracétène

$$CCl^3-C \equiv Cl.$$

Afin de vérifier la constitution de ce corps, je l'ai traité par le brome : il ne se produit d'abord rien ; mais, si l'on expose le mélange au soleil, il s'échauffe rapidement et se prend en masse, sans résidu liquide ; on purifie par un simple lavage à l'alcool froid et puis une cristallisation dans l'alcool bouillant.

On obtient ainsi de magnifiques cristaux incolores, qui sont identiques avec le chlorobromure de carbone symétrique

$$CCl^2Br-CCl^2Br.$$

Le composé bouillant entre 125°-135° était donc bien de l'éthylène tétrachloré symétrique, mélangé d'une extrêmement petite quantité de sesquichlorure de carbone.

On ne peut, cependant, expliquer la formation de ce corps qu'en supposant une migration moléculaire. Le chlorure d'aluminium, perdant l'atome de chlore pour fixer un oxhydryle pris au chloral, donne naissance, au moins temporairement, au corps

$$CCl^3 \equiv CCl,$$

qui, ne pouvant exister à l'état de liberté, se transforme immédiatement en son isomère, l'éthylène tétrachloré symétrique

$$CCl^2 = CCl^2.$$

En somme, l'action du chlorure d'aluminium sur le chloral se réduit à une polymérisation, d'une part, et une simple déshydratation de l'autre.

Cette action déshydratante s'exerce, d'ailleurs, sur les autres aldéhydes ; car la paraldéhyde, additionnée de chlo-

Digitized by Google

rure d'aluminium, réagit violemment en fournissant une notable quantité d'aldéhyde crotonique

$$(C^2H^4O)^2-H^2O = C^4H^6O.$$

La formation de l'éthylène tétrachloré, dans ces conditions, offre un double intérêt :

D'abord, elle donne un procédé très rapide et très commode de préparation de ce corps : il suffit de prolonger un peu l'action du chlorure d'aluminium pour l'obtenir en quantité presque théorique ; puis elle donne l'explication des phénomènes que j'avais observés dans l'action du chloral sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.

J'ai décrit, il y a déjà longtemps, le premier produit qui prend naissance dans cette action : c'est l'aldéhyde phénylacétique bichlorée

$$C^6H^5-CCl^2-CHO.$$

Mais on obtient, en même temps, trois corps solides fusibles, le premier à 74°, le second à 84° et le troisième à 205°. Le premier de ces composés, recristallisé dans l'éther, se présente sous la forme de belles tables rhomboïdales, qui ont jusqu'à $0^m,01$ de côté, appartenant au système clinorhombique ; l'angle plan du rhombe est de 77°,5 ; examinées au microscope polarisant, elles agissent vivement sur la lumière : les extinctions ont lieu à 57°,5 et 22°,5 des arêtes de la base. C'est le diphényldichloréthane dissymétrique

$$CCl^2H-CH(C^6H^5)^2.$$

En effet, l'analyse donne :

I.	Matière employée.....	0,2726
	Acide carbonique	0,6649
	Eau.....	0,1236
II.	Matière employée	0,3466
	Chlorure d'argent	0,3980

Digitized by Google

soit, en centièmes,

	I.	II.	Calculé pour $C^{14}H^{12}Cl^2$.
C.....	66,56	»	66,93
H.....	5,04	»	4,75
Cl.....	»	28,39	28,32

C'est bien d'ailleurs un dérivé bisubstitué, non symétrique; car en l'hydrogénant, on obtient le diphényléthane dissymétrique.

Le second corps, fusible, lui, à 84°, se présente sous la forme de belles aiguilles hexagonales, qui, examinées au microscope polarisant, éteignent dans la direction des arêtes du prisme, et la direction perpendiculaire à celle-là. C'est le triphényléthane monochloré

$$CHClC^6H^5-CH(C^5H^5)^2.$$

L'analyse donne :

I.	Matière employée.....	0,2344
	Acide carbonique.....	0,7018
	Eau.....	0,1301
II.	Matière employée.....	0,2107
	Chlorure d'argent.....	0,1022

soit, en centièmes,

	I.	II.	Calculé pour $C^{20}H^{17}Cl$.
C.....	82,03	»	82,19
H.....	6,13	»	5,82
Cl.....	»	12,33	11,99

Enfin la dernière substance, fondant à 205°, a été reconnue identique au tétraphényléthane symétrique

$$CH(C^6H^5)^2-CH(C^6H^6)^2.$$

Digitized by Google

Son oxydation par l'acide chromique fournit du benzhydrol.

Il est facile de comprendre maintenant la formation de ces composés, si l'on considère qu'ils résultent simplement de l'action de l'éthylène tétrachloré, produit dans la réaction du chloral et du chlorure d'aluminium, sur la benzine, en présence de l'excès de chlorure d'aluminium. Quant à la fixation d'hydrogène, pendant cette réaction, MM. Friedel et Crafts en ont donné un si grand nombre d'exemples, qu'il me paraît inutile d'insister davantage.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Il me paraît utile, maintenant, de résumer en quelques mots les lignes principales de ce travail, et de montrer les résultats les plus importants auxquels je suis arrivé :

1° J'ai décrit une réaction nouvelle du chlorure d'aluminium, que j'ai tout d'abord appliquée au chlorure d'acétyle, et qui m'a fourni un composé organométallique complexe dont j'ai étudié la formation.

2° J'ai montré que cette réaction fournissait dans la série grasse un moyen de synthèse puissant et inattendu : la première de ces synthèses a été celle de l'acétylacétone, diacétone nouvelle, effectuée en détruisant par l'eau le composé organométallique précédent.

3° J'ai étudié avec quelques détails les propriétés de ce composé, l'action de divers réactifs sur lui, et j'ai mis en évidence par de nombreux exemples les propriétés acides du groupement CH^2 compris entre deux groupements acétoniques.

4° J'ai donné une méthode générale pour la préparation des homologues de l'acétylacétone, et fourni ainsi le moyen de faire toute une série de ces composés si rares. J'en ai étudié deux termes, éloignés l'un de l'autre.

5° J'ai montré que le dédoublement des diacétones ainsi

Digitized by Google

obtenues, et qui rentrent toutes dans la formule générale

$$CH^3-CO-C\begin{cases} C^nH^{2n+1} \\ \\ C^mH^{2m+1} \end{cases}-CO\,H^3,$$

fournit un procédé très avantageux et absolument général pour la préparation des acétones simples comprises dans la formule

$$CH^3-CO\,CH(C^nH^{2n+1})(C^mH^{2m+1}),$$

et par conséquent, des alcools secondaires, et des carbures acétyléniques qui en dérivent.

6° Par hydrogénation de l'acétylacétone, j'ai obtenu un glycol nouveau, le glycol normal amylique biseconcondaire symétrique et l'anhydride de la pinacone correspondant à ce glycol, qui est le premier exemple d'un alcool tétratomique obtenu par synthèse totale. Ce procédé, appliqué aux homologues de l'acétylacétone, que je viens de décrire, fournit un procédé général pour la préparation d'une série de glycols nouveaux.

7° J'ai montré que l'acétylacétone dérive d'un acide diacétonique, l'acide acétylacétylacétique, dont j'ai préparé l'éther et étudié quelques propriétés.

8° J'ai décrit un composé organométallique obtenu dans la préparation de cet éther.

9° J'ai généralisé la réaction décrite pour le chlorure d'acétyle en montrant qu'elle s'appliquait aux chlorures d'acides plus élevés, et j'ai étudié un peu plus en détail l'action sur le chlorure de butyryle.

10° Enfin, j'ai étudié l'action du chlorure d'aluminium sur le chloral, et montré qu'elle était toute différente de celle qu'il exerce sur les chlorures d'acides, mais qu'elle fournit cependant régulièrement des produits intéressants.

Tels sont, rapidement énumérés, les principaux résultats

Digitized by Google

auxquels je suis arrivé. Je ne me flatte pas d'avoir épuisé le sujet : sans doute bien des lacunes existent, que je n'ai encore pu combler, bien des recherches sont à tenter, qu'il ne m'a pas encore été donné de commencer. Je me suis attaché à montrer la généralité de la méthode que je propose, et à mettre en évidence la diversité très grande des réactions qu'elle peut fournir. La somme des résultats auxquels je suis parvenu n'est sans doute qu'une petite portion de ceux qui pourront sortir de la source que j'indique aujourd'hui.

DE L'ABSORPTION DE L'IODE PAR LES MATIÈRES AMYLACÉES. — APPLICATION AU DOSAGE DE CES MATIÈRES DANS LES PRODUITS AGRICOLES;

PAR M. AIMÉ GIRARD.

I. En faisant succéder à l'action de divers réactifs (hypochlorite de chaux, diastase salivaire, etc.) l'action de l'iode pris à l'état de solution aqueuse, Payen, Nægeli, d'autres observateurs encore, ont depuis longtemps appris à reconnaître dans la constitution des matières amylacées deux produits différents au moins, produits auxquels on a successivement donné des noms divers, mais qu'aujourd'hui l'on s'accorde, en général, à désigner, l'un sous le nom de *granulose,* l'autre sous le nom d'*amylose.* Intimement pénétrés l'un par l'autre, ces deux prodnits donnent naissance, suivant les proportions diverses dans lesquelles ils sont mélangés, aux couches alternativement denses et légères dont la superposition impose aux grains de matière amylacée leur structure caractéristique.

Déjà, dans ces grains où l'amylose la retient, la granulose existe partiellement à l'état soluble; au contact de

Digitized by Google

réactifs faibles, en tout cas, elle se modifie rapidement et acquiert une solubilité complète. C'est elle, mais c'est elle seule qui, sous l'influence de l'eau iodée, assume la coloration d'un bleu intense par lequel l'iodure d'amidon se personnifie.

L'amylose, au contraire (cellulose de Nægeli), se montre absolument insoluble : l'eau iodée la colore faiblement, en lui communiquant une teinte rougeâtre. L'eau bouillante ne modifie pas son insolubilité : c'est elle qui, par suite des proportions plus ou moins grandes que chaque matière amylacée en contient, communique aux empois obtenus de ces matières une opacité plus ou moins grande. Les réactifs, cependant, sont loin d'être sans action sur l'amylose. Quelques-uns, comme les acides minéraux, la solubilisent aussi bien que la granulose, et les réactifs faibles enfin, qui suffisent à la solubilisation de celle-ci, gonflent l'amylose et, sans la dissoudre, lui communiquent la propriété d'absorber, elle aussi, l'iode en bleuissant.

A ces notions généralement admises aujourd'hui sur la constitution des matières amylacées, M. Bourquelot a, dans un intéressant Mémoire récemment communiqué à l'Académie des Sciences, cherché à adjoindre des notions nouvelles, en démontrant que les hydrates de carbone qui interviennent à la composition du grain d'amidon sont probablement plus nombreux qu'on ne l'avait admis jusqu'ici.

Quoi qu'il en soit, d'ailleurs, ces considérations nouvelles laissent entier le fait matériel que l'analyse des matières amylacées a fait reconnaître à Payen, à Nægeli, etc., c'est-à-dire le fait de l'intervention, à la constitution de cette matière, de deux parties différentes, l'une qui, au contact des réactifs faibles, se solubilise aisément, l'autre qui, au contact des mêmes réactifs, se gonfle sans se dissoudre et acquiert alors vis-à-vis de l'iode une faculté d'absorption qu'elle ne possédait pas auparavant.

Digitized by Google

Partant de cette observation, Payen d'abord, M. Bondonneau ensuite, se sont attachés à reconnaître si, du fait de la coloration bleue que l'iode lui impose, la matière amylacée contracte avec ce réactif une combinaison réelle et en proportions définies. Mais, pour simplifier la question, c'est à l'amidon soluble seulement qu'ils se sont adressés, et à cet amidon soluble, en effet, ils ont reconnu la propriété de se combiner avec l'iode en proportion constante. M. Bondonneau, dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, a fixé à $0^{gr},157$ la proportion d'iode qu'absorbe 1^{gr} d'amidon soluble.

En présence de ce fait important, dorénavant acquis à la science, et en réfléchissant, d'autre part, à ceci : qu'une fois gonflée par les réactifs qui solubilisent la granulose, l'amylose, elle aussi, se colore en bleu ; que, d'ailleurs, il est à l'absorption de l'iode par cette amylose gonflée une limite qu'on ne saurait dépasser, j'ai été conduit à penser que, de même qu'il existe pour les parties du grain de matière amylacée qui se solubilisent aisément un coefficient constant d'absorption, de même il pouvait exister pour les parties qui, dans les mêmes conditions, ne font que se gonfler, un coefficient constant aussi, différent du premier et probablement plus faible.

De telle sorte que, l'expérience ayant appris depuis longtemps que la matière amylacée enfermée dans les divers milieux végétaux : tubercules, rhizomes, grains, etc., se présente toujours avec des caractères identiques, lorsqu'elle provient d'une même plante, avec des caractères différents lorsqu'elle provient de plantes différentes, il était permis de supposer qu'à toute matière amylacée convenablement traitée par les réactifs correspond un coefficient d'absorption pour l'iode, constant pour chaque espèce végétale, variable d'une espèce à l'autre, suivant la variation même des proportions de granulose et d'amylose contenues dans la matière amylacée provenant de chacune d'elles.

Digitized by Google

Pour reconnaître si cette hypothèse est exacte, j'ai, habilement secondé par mon préparateur particulier, M. Grondard, entrepris des essais nombreux dans le but de fixer les quantités d'iode absorbées par un poids donné des matières amylacées les plus usitées dans les arts.

Le principe d'après lequel ces essais ont été conduits a été le suivant : soumettre la matière amylacée à l'action d'un réactif approprié qui dissolve la granulose et gonfle l'amylose, ce réactif devant nécessairement être alcalin; saturer largement par un acide le produit obtenu, de manière à assurer l'insolubilité de l'iodure d'amidon, et, sur le magma fourni par cette saturation, faire intervenir une solution titrée d'iode, jusqu'à ce que le liquide au milieu duquel nage l'iodure d'amidon renferme un excès de ce réactif.

Les matières amylacées soumises à ces essais ont été, les unes prises dans le commerce, les autres préparées ou purifiées dans mon laboratoire.

Les essais ont été faits tantôt sur 2^{gr}, tantôt sur 4^{gr} de matière amylacée, et celle-ci, après dessiccation d'une autre pesée, ramenée par le calcul à l'état anhydre.

Comme agents de solubilisation et de gonflement, j'ai employé tantôt de la soude faible à 2° B., tantôt de la liqueur de Schweitzer obtenue spécialement par le procédé de M. Peligot, c'est-à-dire en saturant le sulfate de cuivre par l'ammoniaque, jusqu'à apparition de précipité, précipitant ensuite largement par la soude, lavant soigneusement et redissolvant dans l'ammoniaque à 22°. L'emploi de la liqueur de Schweitzer préparée en faisant passer de l'ammoniaque sur du cuivre métallique au contact de l'air doit être absolument rejeté; la présence des nitrites formés dans ce cas déterminerait, en effet, de graves erreurs dans le dosage. Employés à la dose de 50^{cc} environ pour 4^{gr} de matière, l'un et l'autre réactif amènent

Digitized by Google

promptement la matière amylacée à un état de dilatation convenable.

Ce résultat étant obtenu, la liqueur a été sursaturée par l'acide acétique et essayée à la manière ordinaire, à l'aide d'une liqueur d'iode titrée, normale d'abord, puis décime.

Pour reconnaître le moment auquel a lieu la saturation de la matière amylacée partiellement dissoute et partiellement gonflée, j'ai eu recours à un artifice consistant à prélever de temps en temps, à l'aide d'une baguette, et vers la fin de l'opération, ainsi qu'on le fait dans maints procédés volumétriques, une goutte du liquide en cours d'essai pour la déposer sur un témoin sensible. Ce témoin, dans le cas actuel, n'est autre qu'une bande de papier empesé à la fécule et séché; aussitôt que l'iode est en excès, la goutte ainsi déposée sur le papier y détermine une trace bleue.

Les résultats auxquels je suis parvenu en déterminant, par ce procédé, les quantités d'iode absorbées par diverses matières amylacées sont inscrits dans le Tableau suivant. Ces quantités correspondent à 1^{gr} de matière amylacée anhydre.

Quantités d'iode absorbées par 1^{gr} *des matières amylacées suivantes :*

					Moyennes.
		gr	gr	gr	gr
Fécule de pomme de terre.	Choisy-le-Roi (1).	0,120	0,123	0,119	0,122
	Id. (2).	0,120	0,122	0,122	
	Id. (3).	0,120	0,122	»	
	Id. (4).	0,123	0,122	0,123	
	Châlon-sur-Saône	0,123	0,122	0,122	
	Oise.....	0,122	0,120	»	
	Vosges..... ..	0,122	0,122	0,121	
	Origine inconnue.	0,123	0,123	0,123	
Amidon de blé.....	de Marseille.....		0,059	0,059	0,0590
	de Saint-Denis (moulins Gemeaux).....		0,059	0,060	
	purifié au laboratoire ...		0,059	0,059	

Digitized by Google

				Moyennes.
		gr	gr	gr
Amidon de maïs...	Brown et Colson.....	0,052	0,052	0,0525
	Leconte-Dupont (purifié)	0,053	0,053	
Amidon de riz.....	Colman.....	0,045	0,045	0,0450
	Purifié au laboratoire ...	0,045	0,045	
Arrow-root.....	Cochinchine (Ministère de la Marine).....	0,066	0,065	0,0665
	Groult.....	0,065	0,065	
Amidon d'orge.....	Préparé au laboratoire..	0,071	0,071	0,0710
Amidon de seigle....	id.	0,070	0,069	0,0695
Fécule d'igname.....	Préparée par Payen.....	0,098	0,098	0,0980
Amidon de marrons d'Inde (M. de Callias).....		0,058	0,058	0,0580

L'examen des chiffres contenus dans ce Tableau suffit à démontrer l'exactitude de l'hypothèse qui m'a conduit aux recherches précédentes. A chaque matière amylacée provenant d'une même espèce végétale appartient, lorsqu'elle a été convenablement traitée, un coefficient d'absorption pour l'iode personnel et constant.

D'une espèce végétale à une espèce différente, ce coefficient varie, et varie quelquefois dans de larges limites. C'est ainsi que le coefficient de l'amidon de riz n'est guère supérieur au tiers du coefficient de la fécule de pomme de terre.

La grandeur du coefficient semble, du reste, inversement proportionnelle à la translucidité des empois que les diverses matières amylacées fournissent, et comme c'est évidemment à la présence dans le grain amylacé d'une plus grande proportion d'amylose résistante qu'est due l'opacité de ces empois, on est en droit d'en conclure que le coefficient d'absorption de l'amylose est moindre que le coefficient d'absorption de la granulose. La même conséquence découle encore de ce fait que le coefficient le plus élevé, celui de la fécule de pomme de terre (0^{gr},122 d'iode pour 1^{gr} de matière), est inférieur au coefficient d'absor-

Digitized by Google

ption (0^{gr},157) que M. Bondonneau a fixé pour l'amidon soluble.

II. Des faits établis dans le paragraphe précédent résulte aussitôt la possibilité de baser sur l'absorption de l'iode par les fécules et les amidons d'origines diverses des procédés pour l'analyse, non seulement de ces fécules et de ces amidons, mais encore des produits agricoles dans les titres desquels la végétation les a développés. Ces procédés, il les faut naturellement varier dans une certaine mesure, suivant la nature des produits à essayer, mais c'est toujours d'après le principe que j'ai exposé plus haut qu'ils doivent être combinés.

J'indiquerai rapidement quelques-unes des applications que l'on peut faire de ce principe.

Analyse des fécules et des amidons. — Sur ce point, il est inutile que j'insiste, et tous les chimistes comprennent comment, en suivant exactement la marche précédemment décrite pour déterminer le coefficient d'absorption de l'iode par les diverses matières amylacées, c'est chose aisée, après avoir pesé 4^{gr}, par exemple, de la fécule à essayer, que d'en établir la teneur en fécule réelle, en recouvrant ces 4^{gr} d'une solution faible de potasse ou de liqueur de Schweitzer, laissant en repos pendant deux ou trois heures, sursaturant par l'acide acétique et essayant à l'aide d'une liqueur d'iode titrée jusqu'à ce qu'une goutte enlevée du liquide bleuisse un papier empesé sec.

Analyse des tubercules de la pomme de terre. — C'est surtout dans le but d'obtenir un procédé applicable à l'analyse de ces tubercules que les recherches qui précèdent ont été entreprises. La valeur des pommes de terre, en effet, lorsque celles-ci sont destinées aux travaux industriels, particulièrement aux travaux de la distillerie et de

Digitized by Google

la féculerie, dépend expressément de leur richesse en fécule. La détermination de cette richesse cependant ne saurait, avec les procédés habituellement employés, être à la fois assez précise et assez rapide; le procédé du râpage, auquel souvent encore on recourt aujourd'hui, entraîne des pertes considérables. Souvent il m'est arrivé d'examiner des pulpes de féculerie, et d'y trouver jusqu'à 5 et 6 parties de fécule pour 100 de pulpe pressée et ne contenant plus que 70 à 75 pour 100 d'eau, ce qui, par rapport au poids des tubercules râpés, ne représente pas moins de 1,5 à 2 pour 100 de fécule; plus exact, le procédé qui consiste dans la mesure de la densité des tubercules expose cependant encore à des erreurs qui souvent dépassent 1 pour 100. On en a vu récemment la preuve dans ce fait qu'à quelques années de distance les savants allemands qui ont dressé les Tableaux de correspondance de la richesse et de la densité ont dû les modifier en abaissant ces richesses de près de 2 pour 100 de fécule par rapport au poids des tubercules. En somme, il n'est qu'un seul procédé qui possède une précision satisfaisante : c'est celui qui repose sur la saccharification de la fécule au moyen de la diastase. Mais ce procédé est long, et, par suite, il ne peut convenir à des essais courants.

C'est ainsi que, pour satisfaire aux exigences d'études que je poursuis depuis deux années déjà sur la culture de la pomme de terre industrielle, je me suis vu forcé de rechercher un procédé qui réunît les conditions de précision et de rapidité auxquelles je faisais tout à l'heure allusion. C'est en profitant de la constance du coefficient d'absorption de l'iode par la fécule de pomme de terre que je suis parvenu à trouver ce procédé.

Ainsi que l'ont établi les essais dont j'ai précédemment indiqué les résultats, c'est à $0^{gr},122$ que s'élèvent les quantités d'iode absorbées par 1^{gr} de fécule anhydre, de telle sorte que, pour déterminer la richesse en fécule des

Digitized by Google

tubercules de pommes de terre, la question se ramène à voir combien de fois un poids connu de ces tubercules absorbe $0^{gr},122$ d'iode, en tenant compte, en outre, bien entendu, des quantités d'iode que peuvent absorber les matières protéiques contenues dans ces mêmes tubercules.

Le procédé, que j'ai basé sur cette donnée, consiste à mettre un poids connu de tubercules râpés en contact d'abord avec une solution chlorhydrique faible qui, agissant sur les pectates et la pectose qui servent de ciment aux cellules, modifiant même légèrement la cellulose, rende celle-ci aisément soluble dans la liqueur ammonio-cuivrique, qu'il convient, dans ce cas, de préférer à la potasse. En face d'un tissu organisé comme celui de la pomme de terre, en effet, c'est chose nécessaire que l'agent de dilatation aille, jusque dans les cellules qui ont résisté au râpage, atteindre les grains de fécule qui y sont enfermés. A l'action de la liqueur ammonio-cuivrique succèdent ensuite la sursaturation par l'acide acétique, et enfin l'analyse volumétrique exécutée à l'aide d'une solution normale d'abord, décime ensuite, d'iode dans l'iodure de potassium.

J'indiquerai rapidement les conditions pratiques du procédé.

Échantillonnage. — L'expérience m'ayant démontré qu'en pratique on rencontre les conditions les meilleures pour cet essai, lorsqu'il a lieu sur 25^{gr} de matière, je choisis dans le lot, et afin d'avoir un échantillon bien moyen, 2^{kg} environ de tubercules. Sur chacun de ces tubercules je détache un fuseau qui en représente environ le $\frac{1}{5}$, et je passe à la râpe les 300^{gr} à 400^{gr} ainsi séparés ; en employant à cet effet le moulin-râpe que j'ai décrit dans mon Mémoire sur le développement de la betterave à sucre (1), on obtient une pâte d'une grande

(1) *Annales de l'Institut agronomique.*

Digitized by Google

finesse, et dont presque toutes les cellules sont ouvertes. De cette pâte, on pèse alors 25^{gr} qu'on loge dans un flacon à l'émeri, à large ouverture, de 600^{cc} à 700^{cc} de capacité.

Acidulation. — Sur ces 25^{gr} on verse 50^{cc} d'acide chlorhydrique à $\frac{2}{1000}$ et on laisse digérer pendant deux ou trois heures.

Gonflement de la fécule. — Ainsi que je l'ai tout à l'heure indiqué, c'est la liqueur ammonio-cuivrique qu'il y faut employer. Sur le produit acidulé déjà logé dans le flacon, on en verse 100^{cc}, et l'on abandonne au repos. Pour obtenir une dilatation convenable, il convient d'attendre quelques heures. On n'a pas à craindre, d'ailleurs, que l'effet de la liqueur cuivrique s'exagère.

En général, et lorsqu'on doit exécuter des essais nombreux, le mieux est de faire, dans l'après-midi, le râpage et les acidulations, de mettre en contact avec la liqueur ammonio-cuivrique vers la fin de la journée, et de laisser le contact se prolonger pendant la nuit. Le lendemain matin, on sursature largement par l'acide acétique, et l'on refroidit rapidement en plongeant le flacon dans l'eau courante. Lorsqu'il a été ramené à la température ordinaire, le mélange est prêt à essayer.

Titrage. — La liqueur normale d'iode peut, bien entendu, être faite à n'importe quel titre; mais, afin de mettre immédiatement le résultat aux mains de l'opérateur, je préfère la préparer telle que, dans un volume de 10^{cc}, elle contienne une quantité d'iode correspondante à $0^{gr},25$ de fécule, soit 1 pour 100, puisque le titrage a lieu sur 25^{gr}. C'est à quoi l'on arrive en dissolvant, dans 1^{lit} d'eau, $\frac{12^{gr},2}{4} = 3^{gr},05$ d'iode sublimé et sec, avec 4^{gr} d'iodure de potassium. Étendue de neuf fois son volume d'eau, la solution précédente forme la liqueur décime dont 10^{cc} correspondent à 0,1 pour 100 de fécule.

Pour exécuter plus rapidement le titrage, il est bon de

Digitized by Google

faire d'abord, sur une première pesée de 25^{gr}, un essai préparatoire. La liqueur normale est ajoutée alors par lots de 50^{cc} d'abord, puis de 10^{cc}, et le flacon légèrement agité à chaque addition, jusqu'à ce qu'une dernière addition de 10^{cc} donne un produit qui, sur le papier empesé, laisse une trace bleue. On connaît ainsi la teneur de la pomme de terre en fécule à 1 pour 100 près.

On reprend alors une autre pesée, on ajoute d'un coup la quantité de liqueur normale nécessaire pour approcher l'essai à 1 pour 100 en dessous, et l'on continue, à l'aide de la liqueur décime, jusqu'à ce que la saturation soit atteinte.

Une simple lecture du volume employé donne alors la teneur de la pomme de terre en fécule.

Au nombre fourni par cette lecture, il convient cependant de faire subir une légère correction. D'une part, en effet, vers la fin de l'opération, la liqueur décime, noyée dans 500^{cc} du liquide environ, ne possède plus, vis-à-vis du papier empesé, la même énergie colorante, et, pour qu'elle puisse, dans ces conditions, imprimer sa trace, il est nécessaire d'en ajouter au liquide une certaine quantité en excès.

D'autre part, les tubercules de la pomme de terre renferment toujours une proportion notable de matières protéiques qui, nécessairement, doivent, en se colorant en brun, donner lieu à une absorption d'iode appréciable. Heureusement cette proportion de matière protéique est sensiblement constante, ou du moins elle ne varie que de 1,5 à 2 pour 100 du poids des tubercules. La quantité d'iode absorbée par les matières de cette nature est d'ailleurs assez faible.

Je me suis soigneusement attaché à déterminer l'influence de ces deux causes d'erreur, et j'ai ainsi reconnu que, pour rendre apparent le pouvoir colorant de la liqueur décime sur le papier empesé, il fallait compter sur l'ad-

Digitized by Google

dition en excès au mélange mesurant 500cc à 600cc que le flacon renferme, 20cc à 25cc de cette même liqueur décime. J'ai reconnu de même que, pour saturer les matières protéiques habituellement contenues dans les tubercules de la pomme de terre, une quantité de liqueur décime à peu près égale est nécessaire, et suffit (1), de telle sorte qu'au total la correction à faire est celle qui correspond à l'addition en excès de 50cc environ de liqueur décime, correction dont il est aisé de tenir compte en abaissant le titre trouvé de 0,5 de fécule pour 100 de tubercules soumis au titrage.

Analyse des grains et des farines de céréales. — Le procédé que je viens de décrire doit être notablement modifié lorsqu'on prétend en appliquer le principe à l'analyse des grains et des farines de céréales.

Là, en effet, l'iode est appelé à rencontrer des quantités considérables de matières protéiques, donnant lieu par conséquent à une consommation importante d'iode, et dont la proportion, variable dans d'assez larges limites, rendrait nécessairement, par suite de la variabilité même de cette consommation, les dosages inexacts.

Pour utiliser alors au dosage de l'amidon contenu dans les grains ou les farines le procédé qui repose sur le gonflement de cet amidon, au moyen de la liqueur ammoniocuivrique, et sa détermination à l'air de solutions d'iode titrées, ce devient chose indispensable que d'éliminer au préalable le gluten auquel cet amidon est mélangé.

Pour le froment, dont le gluten se soude aisément sur lui-même, un simple travail mécanique y suffit; pour les autres céréales (seigle, orge, maïs, etc.), il faut recourir à

(1) La détermination des quantités d'iode absorbées par les matières protéiques a été faite en opérant, comme terme de comparaison, séparément sur l'albumine et le gluten traités par la liqueur ammonio-cuivrique.

Digitized by Google

un agent capable de dissoudre la matière protéique, sans agir sur la matière amylacée. On peut employer, dans ce but, l'acide acétique; mais l'emploi de l'ammoniaque, dont l'action est plus prompte et plus complète, est, à mon sens, préférable.

Quoi qu'il en soit, voici comment l'analyse doit être conduite. Les grains sont d'abord moulus aussi finement que possible, sans qu'il soit nécessaire de se préoccuper des débris d'enveloppes ou de germes dont la farine de l'amande se trouve alors mélangée.

C'est sur cette boulange brute que l'on opère, si l'on veut se rendre compte de la richesse d'un grain en matière amylacée; si c'est une farine qui est soumise à l'analyse, aucun travail préparatoire n'est nécessaire.

De la boulange ou de la farine, on pèse alors 5^{gr} par exemple.

Lorsque l'une ou l'autre proviennent du froment, on mouille ces 5^{gr} d'une quantité d'eau convenable, et l'on en fait un pâton épais. Après vingt minutes de repos, on malaxe ce pâton sous un mince filet d'eau et, à travers un tamis n° 100, on laisse écouler le lait amylacé que le malaxage fournit. Sur ce tamis restent alors tous les débris de l'enveloppe et du germe, tandis qu'entre ses doigts l'opérateur retient le gluten élastique.

L'eau amylacée, presque pure, s'étant ainsi écoulée seule à travers le tamis, on laisse déposer, on décante le liquide clair surnageant le dépôt et l'on recouvre l'amidon humide de liqueur ammonio-cuivrique, pour ensuite aciduler le magma et procéder enfin au titrage, à l'aide des solutions normale et décime d'iode dans l'iodure de potassium. A partir du moment, en un mot, où l'amidon est isolé, le procédé devient identique à celui que j'ai tout à l'heure indiqué pour l'analyse des tubercules de la pomme de terre; et il suffit d'appliquer aux résultats ob-

Digitized by Google

tenus le coefficient d'absorption propre à l'amidon de froment (0^{gr},059 d'iode pour 1^{gr} d'amidon).

Lorsque la boulange ou la farine proviennent d'un grain autre que le froment (seigle, orge, riz, etc.), c'est-à-dire d'un grain dont le gluten ne peut se souder sur lui-même, c'est à la dissolution de ce gluten qu'il faut recourir.

La prise d'essai (5^{gr} par exemple) est déposée dans une capsule de verre, soigneusement délayée dans 50^{cc} d'eau environ, et là recouverte d'une égale quantité d'ammoniaque à 22°. Le mélange est agité doucement, en évitant tout broyage qui, déchirant les grains amylacés, laisserait échapper une partie de l'amidon à l'état soluble. Au bout d'une heure ou deux de contact, la dissolution du gluten étant complète, le mélange est jeté d'abord sur un tamis n° 100 qui retient les débris d'enveloppe et de germe, puis sur un filtre à travers lequel s'échappe la solution ammoniacale de gluten. La filtration est lente, et, pour l'activer, il est bon de recourir à l'emploi de la trompe. Lavée enfin sur le filtre même, la matière amylacée en est détachée à l'aide de la pissette et logée dans un flacon où successivement, et comme pour les analyses précédentes, on la soumet à l'action de la liqueur ammonio-cuivrique, de l'acide acétique et des liqueurs d'iode titrées.

L'application à chaque matière amylacée du coefficient d'absorption qui lui est propre permet alors d'en déterminer aisément la proportion dans le produit soumis à l'analyse.

Digitized by Google

APPLICATION DE LA MÉTHODE AU CHLORURE D'ALUMINIUM A LA SÉRIE DE LA NAPHTALINE;

PAR M. LÉON ROUX.

INTRODUCTION.

Les recherches que j'ai entreprises ont eu pour but d'étendre à la série de la naphtaline et à la préparation des homologues de cet hydrocarbure la méthode de synthèse de MM. Friedel et Crafts, fondée sur l'emploi du chlorure d'aluminium anhydre.

Grâce à ce précieux réactif, MM. Friedel et Crafts, et après eux de nombreux chimistes, ont pu préparer une quantité considérable de dérivés de la benzine, ainsi que des principaux carbures benzéniques. Il est résulté de ce grand nombre de travaux que la méthode au chlorure d'aluminium a pris place parmi les méthodes classiques. Aucun travail d'ensemble, cependant, n'a été entrepris jusqu'à ce jour afin d'étendre ce procédé de synthèse à d'autres séries d'hydrocarbures, à la série de la naphtaline par exemple, ou à celle de l'anthracène. Il se présentait donc là une lacune que je me suis proposé de faire disparaître. Comme, d'autre part, on ne connaît jusqu'à présent qu'un nombre assez restreint d'homologues de la naphtaline, les recherches qui font l'objet de ce Mémoire pourront offrir à ce dernier point de vue quelque intérêt.

DES HOMOLOGUES DE LA NAPHTALINE.

On ne connaît qu'un nombre fort restreint d'homologues de la naphtaline, et ces carbures ont été jusqu'à ce jour peu étudiés. Les procédés employés pour leur préparation sont en effet d'une application pénible et d'un ren-

Digitized by Google

dement peu avantageux. En outre, comme leurs principaux dérivés, tels que les dérivés chlorés, bromés, nitrés, etc., sont généralement des corps liquides ou difficilement cristallisables, compliqués d'autre part par la possibilité d'un grand nombre d'isoméries, on conçoit aisément que l'étude de ces composés soit, pour ainsi dire, encore à faire. On ne pourra, du reste, entreprendre cette étude d'une façon complète que lorsqu'on parviendra à isoler ces hydrocarbures en quantité notable des goudrons de diverses provenances, où ils accompagnent très certainement la naphtaline.

Je vais tout d'abord présenter rapidement la liste des homologues de la naphtaline actuellement connus.

Méthylnaphtalines.

α-Méthylnaphtaline $C^{10}H^7$-CH^3 (α). — La méthylnaphtaline α a été préparée par MM. Fittig et Remsen (1) en traitant par le sodium un mélange d'iodure de méthyle et de naphtaline monobromée α en solution dans l'éther anhydre. C'est un liquide incolore, bouillant, d'après MM. Fittig et Remsen, vers 231°-232°.

M. Schulze (2) a réussi récemment à isoler du goudron de houille l'α-méthylnaphtaline, dont il fixe le point d'ébullition à 240°-243°. Ce carbure donne avec l'acide picrique une combinaison cristallisée fusible à 116°.

β-Méthylnaphtaline $C^{10}H^7 - CH^3$ (β). — Signalée par M. Reingruber (3), qui ne l'a obtenue qu'à l'état impur, la β-méthylnaphtaline a été extraite du goudron de houille par M. Schulze (4).

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLV, p. 112, et *Bull. Soc. chim.*, 1870, t. XIV, p. 456.

(2) *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. XVII, p. 842, et *Bull. Soc. chim.*, 1885, t. I, p. 526.

(3) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCVI, p. 376.

(4) *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. XVII, p. 842 et 1527, et *Bull. Soc. chim.*, 1885, t. I, p. 526, et t. II, p. 372.

Digitized by Google

D'après ce dernier auteur, la β-méthylnaphtaline se présente sous la forme d'un corps solide, fusible à 32°,5 et bouillant à 241°-242°. Elle donne avec l'acide picrique une combinaison cristallisée qui fond à 115°.

Diméthylnaphtaline $C^{10}H^6(CH^3)^2$. — En chauffant l'acide santoneux $C^{15}H^{18}O^3$ avec l'hydrate de baryte, MM. Cannizzaro et Carnelutti (1) ont obtenu un diméthylnaphtol $C^{10}H^5(CH^3)^2OH$ fusible à 135°-136°. Faisant réagir ensuite sur ce naphtol la poudre de zinc, ils ont préparé une diméthylnaphtaline liquide incolore, bouillant à 262°-264°. Cette diméthylnaphtaline, en se combinant avec l'acide picrique, donne un picrate fusible à 139°.

M. Giovannozzi (2) a obtenu la même diméthylnaphtaline en faisant réagir le sodium, d'après la méthode de Fittig, sur un mélange d'iodure de méthyle et de naphtaline bibromée (fusible à 81°), en solution dans le toluène.

Si l'on admet, ce qui paraît probable, que la naphtaline bibromée fusible à 81° présente la constitution (αα), on voit que, dans la diméthylnaphtaline de MM. Cannizzaro et Carnelutti, les deux groupes méthyliques doivent occuper deux positions α.

ÉTHYLNAPHTALINES $C^{10}H^7-C^2H^5$.

α-Éthylnaphtaline. — L'éthylnaphtaline α a été préparée par MM. Fittig et Remsen (3) au moyen de la bromonaphtaline α, de l'iodure d'éthyle et du sodium. Elle est liquide et bout à 251°-252°. Son picrate, d'après M. Carnelutti, fond à 98° (4).

---

(1) *Gaz. chim. ital.*, t. XII; 1882.
(2) *Gaz. chim. ital.*, t. XII; 1882, p. 147.
(3) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLV, p. 118.
(4) *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. XIII, p. 1671.

Digitized by Google

C'est en faisant passer cette éthylnaphtaline dans un tube chauffé au rouge que MM. Berthelot et Bardy ont obtenu l'acénaphtène (1).

β-Éthylnaphtaline. — En traitant par le chlorure d'aluminium anhydre un mélange de naphtaline et de chlorure d'éthyle, M. Marchetti a obtenu une éthylnaphtaline: elle est liquide et bout à 251°. Son picrate fond à 71° (2). Je montrerai dans la suite de ce Mémoire que l'éthylnaphtaline préparée au moyen du chlorure d'aluminium appartient bien à la série β.

M. O. Brunel a obtenu la même éthylnaphtaline en traitant par le sodium un mélange de naphtaline bromée β et de bromure d'éthyle (3).

Butylnaphtaline $C^{10}H^7 - C^4H^9$.

En faisant réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange de naphtaline et de chlorure d'isobutyle, M. Wegscheider a obtenu une isobutylnaphtaline; c'est un liquide bouillant vers 280° et dont le picrate fond à 76° (4).

Amylnaphtalines $C^{10}H^7 - C^5H^{11}$.

M. Paterno, en hydrogénant l'acide lapachique par le phosphore et l'acide iodhydrique (5), a préparé une amylnaphtaline bouillant à 304°-306°, dont la combinaison pi-

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 11.

(2) *Gaz. chim. ital.*, t. XI (1881), p. 265 et 439.

(3) *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. XVII, p. 1179, et *Bull. Soc. chim.* (1885), t. II, p. 80.

(4) *Monatshefte für Chemie*, t. V, p. 236. Le travail de M. Wegscheider est postérieur à mes premières publications sur la préparation des homologues de la naphtaline au moyen du chlorure d'aluminium. (Préparation d'une propyle et d'une amylnaphtaline (*Bull. Soc. chim.*, avril 1884.)

(5) *Atti della R. Accademia dei Lincei*, t. XII (1882), et *Bull. Soc. chim.* (1883), t. II, p. 322.

Digitized by Google

crique fond à 140°-141° et qui renfermerait, suivant cet auteur, le groupe amyle

$$-CH^2-CH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}.$$

M. T. Leone (1) a obtenu une autre amylnaphtaline en traitant par le sodium, d'après la méthode de Fittig, un mélange de bromonaphtaline α et de bromure d'amyle en solution dans l'éther anhydre. Cette amylnaphtaline bout à la même température que la précédente. Son picrate fond à 85°-89°.

Si l'on admet que ces deux hydrocarbures renferment le même radical amyle,

$$-CH^2-CH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix},$$

on voit que, l'amylnaphtaline de M. Leone appartenant à la série α, celle de M. Paterno doit appartenir à la série β.

Benzylnaphtaline $C^{10}H^7-C^7H^7$.

Une benzylnaphtaline a été préparée par Froté (2), puis par M. Miquel (3), en faisant réagir la poudre de zinc sur un mélange de naphtaline et de chlorure de benzyle. La benzylnaphtaline ainsi obtenue est solide et fond, d'après M. Miquel, à 58°,6. Je montrerai plus loin que ce composé appartient à la série α.

En résumé, on voit que les homologues connus de la naphtaline avaient été :

Ou rencontrés dans le goudron de houille,

Ou dérivés de certains acides d'origine végétale,

---

(1) *Gaz. chim. ital.*, t. XII (1882), p. 209.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 639.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 2.

Digitized by Google

Ou préparés synthétiquement d'après la méthode de Fittig.

Seule la β éthylnaphtaline avait été obtenue par M. Marchetti à l'aide du chlorure d'aluminium, lorsque je me suis proposé d'étendre à la série de la naphtaline la méthode de MM. Friedel et Crafts (1).

MM. Hœnig et Berger avaient également essayé de préparer à l'aide de cette méthode un trinaphtylméthane, en faisant réagir en présence du chlorure d'aluminium le chloroforme sur la naphtaline (2). Mais le seul produit défini qu'ils ont isolé de cette réaction, et auquel ils attribuent la formule $(C^{14}H^{10})^n$, n'est autre chose que le ββ-dinaphtyle, corps dont le carbure de MM. Hœnig et Berger présente les propriétés, la composition (3) et le point de fusion (189°-190°).

Il résulte, en effet, des recherches de MM. Friedel et Crafts, qui ont examiné la nature des produits qui prennent naissance quand on chauffe la naphtaline avec du chlorure d'aluminium, que le ββ-dinaphtyle, fusible à 190°, constitue le terme principal de cette réaction.

Ils ont montré que, si l'on chauffe simplement la naphtaline avec du chlorure d'aluminium, sans aller jusqu'à la distillation, on obtient du dinaphtyle en même temps qu'un

---

(1) Bien que les recherches de M. Marchetti soient antérieures aux miennes, je n'ai eu connaissance du Mémoire qu'il a publié dans la *Gazette chimique italienne* qu'après avoir préparé moi-même, à l'aide du chlorure d'aluminium, cette même éthylnaphtaline.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. III, p. 668, et *Bull. Soc. chim.* (1883), t. I, p. 179.

(3) Il est facile de voir, en effet, que les deux formules $C^{14}H^{10}$ et $(C^{10}H^7)^2$ répondent à des teneurs presque identiques en carbone et hydrogène. La formule $C^{14}H^{10}$ correspond à la composition centésimale

$$C = 94,38, \qquad H = 5,62,$$

et la formule $(C^{10}H^7)^2$ à

$$C = 94,49, \qquad H = 5,51.$$

Digitized by Google

liquide plus riche en hydrogène, qu'ils considèrent comme un mélange d'hydrures de dinaphtyle.

Si l'on élève la température de manière à distiller les produits sur le chlorure d'aluminium, la décomposition est alors plus profonde, et l'on recueille de la benzine et des hydrures de naphtaline (1).

PREMIÈRE PARTIE.

SYNTHÈSES D'HYDROCARBURES DANS LA SÉRIE DE LA NAPHTALINE.

I. — MÉTHYLNAPHTALINES.

J'ai cherché tout d'abord à méthyler la naphtaline en faisant réagir sur celle-ci, en présence du chlorure d'aluminium, le chlorure, le bromure ou l'iodure de méthyle. Mais je n'ai obtenu de résultats nets de substitution dans aucun cas, bien que j'aie fait varier de plusieurs manières les conditions de mes expériences.

I. J'ai d'abord fait passer pendant plusieurs heures un courant continu de chlorure de méthyle dans de la naphtaline additionnée de chlorure d'aluminium et maintenue à une température voisine de 90°, c'est-à-dire peu supérieure à celle de son point de fusion. La quantité de chlorure d'aluminium employée a varié dans chacune de mes expériences de 5 à 20 pour 100 du poids de la naphtaline traitée.

Dès qu'on ajoute le chlorure d'aluminium à la naphtaline fondue, on voit celle-ci noircir rapidement; mais il ne se dégage, lorsqu'on fait passer le courant de chlorure de méthyle, que des quantités insignifiantes d'acide chlor-

(1) *Comptes rendus*, t. C, p. 692.

Digitized by Google

hydrique. Ayant fait passer, par exemple, un courant de chlorure de méthyle bien sec dans 100^{gr} de naphtaline fondue, additionnée d'une quinzaine de grammes de chlorure d'aluminium, il ne s'est dégagé, au bout de quatre heures, que 6^{gr} à 7^{gr} d'acide chlorhydrique.

Quand on traite ensuite par l'eau les produits de la réaction et qu'on les soumet à la distillation fractionnée, on retrouve d'abord la majeure partie de la naphtaline inaltérée; puis, le point d'ébullition de la matière qui distille s'élevant rapidement, on recueille du dinaphtyle en quantité d'autant plus considérable qu'on a employé plus de chlorure d'aluminium.

Si l'on élève pendant l'expérience la température de la naphtaline au-dessus de 90°, le dégagement d'acide chlorhydrique n'augmente pas sensiblement; seulement, ainsi qu'il est facile de le prévoir, la masse obtenue après le traitement par l'eau est plus goudronneuse et l'on trouve dans les produits de la distillation une plus forte proportion de dinaphtyle.

II. J'ai cherché ensuite à faire usage d'un dissolvant, le sulfure de carbone, le seul d'ailleurs sur lequel le chlorure d'aluminium n'exerce pas d'action décomposante. J'ai donc dissous de la naphtaline dans du sulfure de carbone, et, après avoir ajouté du chlorure d'aluminium, j'ai saturé la liqueur de chlorure de méthyle. Mais il ne se produit aucune réaction, soit qu'on abandonne le mélange à la température ambiante, soit qu'on le chauffe lentement jusqu'à ce que le sulfure de carbone commence à entrer en ébullition.

On ne réussit pas davantage en faisant passer dans le mélange, placé dans un appareil à reflux et maintenu à l'ébullition, un courant continu de chlorure de méthyle.

III. Le bromure et l'iodure de méthyle ne donnent pas de résultats plus satisfaisants, que l'on opère soit à la

Digitized by Google

pression atmosphérique, soit sous une pression un peu plus forte.

Dans le cas particulier de l'iodure de méthyle, j'ai chauffé dans un appareil à reflux, où se trouvait maintenue une pression supérieure à la pression atmosphérique de $0^m,40$ de mercure, le mélange de naphtaline, d'iodure de méthyle et de chlorure d'aluminium, sans obtenir un dégagement notable d'acide iodhydrique.

IV. Cependant, ayant réuni les portions bouillant de 230° à 250° après le traitement de la naphtaline par l'iodure de méthyle, et les ayant soumises à un grand nombre de distillations fractionnées, j'ai réussi à isoler une très faible quantité d'un hydrocarbure bouillant vers 232°-240° et liquide à la température ordinaire. Cet hydrocarbure, que j'ai obtenu en trop faible proportion pour pouvoir le purifier entièrement et l'analyser, doit être vraisemblablement une méthylnaphtaline. Traité en effet par l'acide picrique, il donne avec ce réactif une combinaison cristalline fondant vers 120°.

Quoi qu'il en soit, il résulte des expériences que je viens de résumer que la méthode au chlorure d'aluminium ne peut servir à la préparation des méthylnaphtalines. Il est possible toutefois qu'on puisse appliquer cette méthode, soit en élevant d'une quantité suffisante, par la pression, le point d'ébullition de l'iodure de méthyle, soit en opérant en vases scellés.

J'ai obtenu, par contre, la méthylnaphtaline à l'aide d'une réaction toute différente des précédentes, et dont les résultats, imprévus d'avance, peuvent offrir quelque intérêt.

Action du bromure d'éthylène sur la naphtaline. — J'ai fait réagir sur la naphtaline, en présence du chlorure d'aluminium, le bromure d'éthylène, pensant préparer, suivant les conditions de l'expérience, ou bien un dinaphtyléthane, ou bien une éthyle ou une diméthylnaphtaline.

Digitized by Google

Je rappellerai, en effet, qu'en faisant réagir le chlorure d'éthylène sur la benzine, M. Silva (1) a obtenu le dibenzyle symétrique, dont la formation peut être représentée par la formule

$$2\,C^6H^6 + \begin{matrix} CH^2-Cl \\ | \\ CH^2-Cl \end{matrix} = \begin{matrix} CH^2-C^6H^5 \\ | \\ CH^2-C^6H^5 \end{matrix} + 2\,HCl.$$

On rencontre en même temps parmi les produits secondaires de cette réaction un peu d'éthylbenzine. Par suite de l'action réductrice exercée par le chlorure d'aluminium, une petite quantité de chlorure d'éthylène a pu en effet être transformée en chlorure d'éthyle donnant avec la benzine l'éthylbenzine signalée par M. Silva.

De même, la formation d'un dinaphtyléthane résulterait de l'action régulière et normale d'une molécule de bromure d'éthylène sur deux molécules de naphtaline, ainsi que le montre la formule

$$2\,C^{10}H^8 + \begin{matrix} CH^2-Br \\ | \\ CH^2-Br \end{matrix} = \begin{matrix} CH^2-C^{10}H^7 \\ | \\ CH^2-C^{10}H^7 \end{matrix} + 2\,HBr.$$

Il pourrait en même temps se former, comme produit secondaire de la réaction, une petite quantité d'éthylnaphtaline.

Si, au contraire, une seule molécule de naphtaline entrait en réaction avec une molécule de bromure d'éthylène, il était vraisemblable que l'on dût obtenir, non pas de l'acénaphtène

$$C^{10}H^8 + \begin{matrix} CH^2-Br \\ | \\ CH^2-Br \end{matrix} = C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup CH^2 \\ | \\ \diagdown CH^2 \end{matrix} + 2\,HBr,$$

mais bien l'hydrocarbure plus hydrogéné correspondant à l'acénaphtène, c'est-à-dire une éthyle ou plus probable-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 24.

Digitized by Google

ment une diméthylnaphtaline, comme le montre l'équation

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}CH^{2}\\|\\CH^{2}\end{cases} + H^{2} = C^{10}H^{6}\begin{cases}CH^{3}\\CH^{3}\end{cases}.$$

On sait en effet que la réaction au chlorure d'aluminium est essentiellement hydrogénante et conduit toujours à l'obtention des produits les plus saturés. Dans le cas présent, l'hydrogène nécessaire pour transformer l'acénaphtène en diméthylnaphtaline résulterait de la décomposition exercée par le chlorure d'aluminium sur une partie de la naphtaline et de la transformation de celle-ci en dinaphtyle.

Au contraire, l'expérience m'a montré que, indépendamment des produits de décomposition de la naphtaline, il ne se forme dans l'action du bromure d'éthylène sur la naphtaline ni dinaphtyléthane ni diméthylnaphtaline, mais bien de la monométhylnaphtaline, corps dont les formules précédentes ne permettent pas de prévoir la production.

Voyons tout d'abord dans quelles conditions se sont effectuées nos expériences.

Dans un ballon communiquant avec un réfrigérant ascendant on chauffe ensemble :

Naphtaline.....	300^{gr}
Bromure d'éthylène....	150^{gr} (1)

Quand le mélange est bien liquide, on ajoute, par petites portions, 30^{gr} à 35^{gr} de chlorure d'aluminium. On continue à chauffer, en agitant de temps en temps le ballon, jusqu'à ce qu'il se soit dégagé à peu près la quantité

(1) On remarquera que dans ces expériences, entreprises dans le but d'obtenir un dinaphtyléthane, j'ai toujours employé un excès de naphtaline. Il ne devait donc pas vraisemblablement se former de diméthylnaphtaline. Il semble probable au contraire que ce dernier hydrocarbure doive prendre naissance, si l'on change les conditions de l'expérience, et si l'on emploie un excès de bromure d'éthylène.

Digitized by Google

d'acide bromhydrique correspondant au bromure d'éthylène employé; ce qui exige environ deux heures. On verse alors les produits de la réaction dans un vase contenant de l'eau tiède, et comme ceux-ci forment un goudron épais se séparant difficilement de l'eau, on ajoute une quantité suffisante de sulfure de carbone et on laisse reposer. On décante la solution sulfocarbonique, on chasse le sulfure de carbone et l'on soumet le produit restant à la distillation fractionnée.

On recueille alors :

a. Une certaine quantité de naphtaline inaltérée;

b. Un liquide (B) dont la plus grande partie, après de très nombreuses rectifications, passe à la distillation entre 238° et 243°;

c. Une petite quantité d'un liquide (C), bouillant entre 300° et 400°, mais sans point d'ébullition fixe, même après de nombreuses distillations;

d. Du dinaphtyle bouillant vers 450° et fusible après purifications à 190°;

e. Une petite quantité d'un hydrocarbure (E) bouillant au-dessus de 450°.

Ces trois derniers corps sont évidemment des produits de décomposition de la naphtaline.

1° Pour le liquide (C), les limites étendues entre lesquelles bout ce produit montrent qu'il est constitué par un mélange de plusieurs hydrocarbures très difficiles à séparer les uns des autres. Je le regarde comme identique avec les produits huileux qu'on obtient en chauffant la naphtaline seule avec du chlorure d'aluminium, produits que M. Friedel considère comme des hydrures de dinaphtyle (1). Ce liquide, comme les hydrures signalés par M. Friedel, ne donne pas de combinaison cristallisée avec l'acide picrique.

(1) *Comptes rendus*, t. C, p. 692.

Digitized by Google

2° La portion bouillant vers 450°, exprimée dans des doubles de papier buvard, puis traitée à plusieurs reprises par le toluène et le noir animal, et enfin soumise à la cristallisation dans l'alcool bouillant, se présente sous la forme d'écailles légères, douées d'une fluorescence jaune verdâtre et fusibles à 190°. Ce corps est donc du dinaphtyle ββ.

3° La portion (E), bouillant au-dessus de 450°, a été purifiée d'abord par cristallisation dans l'éther de pétrole, puis exprimée dans des doubles de papier buvard, afin de la débarrasser d'une petite quantité de produits huileux. Le corps a été traité ensuite par le toluène et le noir animal, puis enfin cristallisé dans l'alcool, dissolvant dans lequel il est un peu soluble à l'ébullition, mais presque insoluble à froid.

Il se présente alors sous la forme de très petites lamelles hexagonales, légèrement colorées en vert. Il se sublime facilement et l'on obtient ainsi des écailles légères, à peine colorées en jaune et fusibles vers 300°.

Soumise à l'analyse, cette substance a donné les résultats suivants :

		gr
I.	Matière	0,2032
	Eau	0,0972
	Acide carbonique	0,7048
II.	Matière	0,2217
	Eau	0,1058
	Acide carbonique	0,7694

ce qui correspond, en centièmes, à

	I.	II.
H	5,32	5,30
C	94,59	94,65

Cet hydrocarbure offre la composition d'une dinaphtylnaphtaline

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}C^{10}H^{7}\\C^{10}H^{7},\end{cases}$$

Digitized by Google

dont la teneur en carbone et hydrogène est représentée par les nombres suivants :

$$H = 5,27,$$
$$C = 94,73.$$

Bien que les résultats de l'analyse concordent assez exactement avec les nombres exigés par la théorie, on ne peut identifier cet hydrocarbure avec une dinaphtylnaphtaline qu'avec une certaine réserve. L'analyse seule, en effet, est loin d'être suffisante pour fixer d'une façon absolue sur la nature de corps aussi condensés en carbone.

Toutefois, la formation d'une dinaphtylnaphtaline, accompagnant le dinaphtyle dans les produits de l'action du chlorure d'aluminium sur la naphtaline, peut être rapprochée de celle de la diphénylbenzine, qui prend naissance en même temps que le diphényle, lorsqu'on fait passer de la benzine dans un tube chauffé au rouge.

Quoi qu'il en soit, les corps que je viens de signaler peuvent être considérés comme résultant de la décomposition de la naphtaline, et le seul produit de la réaction est le carbure liquide (B), qui bout, ainsi qu'on l'a vu plus haut, entre 238° et 243°.

Examen du carbure (B). — Ce carbure se présente sous la forme d'un liquide réfringent, incolore après qu'on l'a rectifié sur le sodium et dont l'odeur est à peu près la même que celle de la naphtaline.

On remarquera tout d'abord que son point d'ébullition (238°-243°) correspond à celui des méthylnaphtalines. En effet, d'après M. Schulze qui a étudié les deux méthylnaphtalines α et β, isolées du goudron de houille, l'α-méthylnaphtaline bout à 240°-243°, et la β-méthylnaphtaline à 241°-242° (1).

(1) *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XVII, p. 842 et 1527, et *Bull. Soc. Chim.*, 1885, t. I, p. 526, et t. II, p. 372. — On remarquera que ces points d'ébullition sont supérieurs de 10° au point d'ébullition assigné par

Digitized by Google

Soumise à l'analyse, cette substance a donné les résultats suivants :

I. Matière	0,1704
Eau	0,1113
Acide carbonique	0,5801
II. Matière	0,2148
Eau	0,1412
Acide carbonique	0,7310

ce qui correspond, en centièmes, à

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^7-CH^3$.
H	7,25	7,30	7,05
C	92,84	92,81	92,95

La densité de vapeur, prise d'après la méthode de Meyer, a conduit aux nombres suivants :

I. — *Densité de vapeur prise dans la vapeur de diphénylamine* (310°).

Matière employée	0^{gr},1020
Hauteur barométrique corrigée	0^{m},7587
Volume de l'air déplacé	17^{cc},9
Température à laquelle la lecture est faite.	18°

II. — *Densité de vapeur prise dans la vapeur de mercure.*

Matière employée	0^{gr},1232
Hauteur barométrique corrigée	0^{m},7436
Volume de l'air déplacé	22^{cc},0
Température à laquelle la lecture est faite.	21°

ce qui donne, en faisant les calculs :

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^7-CH^3$.
D_v	4,80	4,89	4,92

MM. Fittig et Remsen à la méthylnaphtaline α qu'ils avaient obtenue par synthèse.

Digitized by Google

Enfin, l'examen de la combinaison picrique conduit encore à considérer l'hydrocarbure obtenu comme une méthylnaphtaline. Si l'on mélange en effet deux dissolutions faites dans l'alcool bouillant de l'hydrocarbure et d'acide picrique, il se sépare, par le refroidissement de la liqueur, de fines aiguilles jaune d'or fusibles à 119°. Or, d'après M. Schulze, le picrate d'α-méthylnaphtaline fond à 116° et celui de β-méthylnaphtaline à 115°.

Ces différents résultats montrent que l'hydrocarbure obtenu dans l'action du bromure d'éthylène sur la naphtaline est bien une méthylnaphtaline, ou, plus exactement, un mélange des deux méthylnaphtalines isomériques α et β, ainsi que je vais le montrer.

Si l'on refroidit l'hydrocarbure à l'aide d'un mélange de glace et de sel, on le voit se prendre rapidement en une masse blanche pâteuse, formée de lames cristallines baignées par une huile liquide à la température du mélange réfrigérant. Cette solidification incomplète montre que l'hydrocarbure est un mélange de deux composés, dont l'un se solidifie facilement, tandis que l'autre reste liquide à basse température, mais qui se dissolvent l'un dans l'autre et sont par là difficiles à séparer. Or M. Schulze a montré que, si la méthylnaphtaline α demeure liquide à très basse température, l'isomère β peut être obtenu à l'état solide et fusible seulement à 32°,5.

Cette première indication se trouve confirmée par l'examen des produits d'oxydation.

Oxydation des méthylnaphtalines. — Dans un ballon sur le col duquel est soudé un long tube de verre faisant office de réfrigérant, on chauffe à l'ébullition le mélange des méthylnaphtalines avec un grand excès d'acide nitrique étendu de douze fois son poids d'eau. L'oxydation se fait très lentement et n'est à peu près complète qu'au bout de quatre à cinq jours. Il ne reste plus alors qu'une faible quantité d'une huile rougeâtre, insoluble dans l'eau et

Digitized by Google

qu'on sépare en filtrant la liqueur. Le liquide filtré abandonne, en se refroidissant, des lamelles cristallines légèrement colorées en jaune. On neutralise la liqueur par la potasse et on la concentre au bain-marie. En traitant alors par l'acide nitrique, ajouté goutte à goutte, on obtient un abondant précipité blanc jaunâtre qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec un peu d'eau froide.

Cette substance, qui se présente sous la forme de petites lamelles, très faiblement colorées en jaune, possède la composition d'un acide naphtoïque.

Pour en établir la composition, on a saturé exactement par la potasse un certain poids de l'acide, et dans la liqueur bien neutre on a versé du nitrate d'argent, qui a déterminé la formation d'un abondant précipité blanc. Ce sel d'argent, recueilli, lavé à l'eau froide et séché, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Matière employée.....	$0^{gr},2902$
Argent trouvé.....	$0^{gr},1120$

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^7$, CO^2Ag.
Ag.....	38,59	38,71

L'acide obtenu présente donc bien la composition d'un acide naphtoïque. Seulement, quand on en prend le point de fusion, on observe qu'il commence à fondre à 160° et qu'il n'est entièrement liquide que vers 175°. L'acide α-naphtoïque fondant à 160°, et l'acide β-naphtoïque à 182°, je considère l'acide résultant de l'oxydation de mon carbure comme un mélange des deux acides naphtoïques α et β.

En résumé, on voit qu'en faisant agir le bromure d'éthylène sur la naphtaline en présence du chlorure d'aluminium, on obtient comme produit principal un mélange des deux méthylnaphtalines α et β.

Digitized by Google

En somme, la réaction peut être représentée par la formule brute

$$4\,C^{10}H^{8} + \begin{matrix} CH^{2}Br \\ | \\ CH^{2}Br \end{matrix} = 2\,C^{10}H^{7}CH^{3} + \begin{matrix} C^{10}H^{7} \\ | \\ C^{10}H^{7} \end{matrix} + 2\,HBr,$$

l'hydrogène nécessaire pour la formation de la méthylnaphtaline provenant de la transformation d'une partie de la naphtaline en dinaphtyle et en produits plus condensés encore en carbone.

Mais si l'on veut se rendre compte du mécanisme de la réaction, il faut supposer, ou bien que l'hydrogène résultant de la condensation de la naphtaline se porte sur le bromure d'éthylène et le transforme en bromure de méthyle, ce qui est peu admissible, ou bien se fixe sur du dinaphtyléthane déjà formé pour donner la méthylnaphtaline, ainsi que le montre l'équation

$$\begin{matrix} C^{10}H^{7}-CH^{2} \\ | \\ C^{10}H^{7}-CH^{2} \end{matrix} + H^{2} = 2\,C^{10}H^{7}CH^{3}.$$

II. — Éthylnaphtaline.

Si la méthode au chlorure d'aluminium ne convient pas pour obtenir, au moins directement, la méthylnaphtaline, elle s'applique au contraire assez bien à la préparation de l'éthylnaphtaline. On peut en effet préparer cet hydrocarbure en faisant réagir sur la naphtaline soit le chlorure, soit le bromure, soit l'iodure d'éthyle (1).

(1) Il était intéressant d'examiner aussi à ce sujet si l'on peut fixer directement l'éthylène sur la naphtaline, en faisant passer dans ce composé, additionné de chlorure d'aluminium et chauffé à une température convenable, un courant continu d'éthylène gazeux. Mais ce procédé si curieux, qui constitue le mode de préparation le plus simple qu'on puisse employer pour l'obtention des éthylbenzines, ne saurait être appliqué avec succès à la préparation d'une éthylnaphtaline.

De quelque manière en effet qu'aient varié les conditions de mes expériences, je n'ai jamais pu recueillir que les produits ordinaires de décomposition de la naphtaline, sans parvenir à isoler de corps présentant les propriétés et la composition d'une éthylnaphtaline.

Digitized by Google

M. Marchetti (¹) a montré le premier qu'on obtient une éthylnaphtaline en faisant réagir le chlorure d'éthyle sur la naphtaline en présence du chlorure d'aluminium. Je n'ai eu connaissance de ce travail qu'après avoir étudié moi-même la préparation du même hydrocarbure, en partant de l'iodure d'éthyle. Depuis, j'ai répété les expériences de M. Marchetti, et j'ai reconnu que, si l'on obtient l'éthylnaphtaline en employant le chlorure, il est plus avantageux toutefois de faire usage de l'iodure d'éthyle.

Le chlorure d'éthyle bout en effet à très basse température, et, si l'on se contente de le faire passer sous forme de courant gazeux dans la napthaline additionnée de chlorure d'aluminium, on n'obtient pas, à cause de la lenteur de la réaction, d'éthylnaphtaline en quantité appréciable. Il faut mélanger ensemble et abandonner assez longtemps en contact un mélange de naphtaline et de chlorure d'éthyle, qu'on additionne de temps en temps de chlorure d'aluminium. Mais, dans ce cas, à cause de la volatilité du chlorure d'éthyle, il est nécessaire de faire usage d'un réfrigérant vertical qu'on maintient rempli de glace, et de disposer à la suite de l'appareil des fioles refroidies énergiquement et destinées à recueillir le chlorure d'éthyle, qui, malgré ces précautions, distille toujours en abondance. Quand le chlorure d'éthyle cesse de distiller, on élève peu à peu la température du ballon, qui contient les substances en réaction, jusqu'à 120° environ, on traite par l'eau et l'on sépare les produits par la distillation fractionnée.

On voit que ce mode de préparation est assez pénible, et il est plus avantageux d'employer, comme je l'ai fait dans mes expériences, soit le bromure, soit l'iodure d'éthyle. Le bromure convient déjà mieux que le chlo-

(¹) *Gaz. chim. ital.*, t. XI, p. 265 et 439; 1881.

Digitized by Google

rure, mais l'iodure est préférable à cause de son point d'ébullition relativement élevé. Il suffit en effet de chauffer dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant, un mélange de naphtaline et d'iodure d'éthyle, qu'on additionne de temps en temps de chlorure d'aluminium.

Les proportions qui m'ont paru les plus convenables sont les suivantes :

	gr
Naphtaline.....	200
Iodure d'éthyle.....	200
Chlorure d'aluminium.....	20

Ces nombres correspondent à un léger excès de naphtaline.

On introduit dans le ballon la naphtaline et l'iodure d'éthyle, qui dissout en partie la naphtaline en produisant un refroidissement considérable, et l'on chauffe assez pour que le mélange devienne bien liquide. On ajoute alors une dizaine de grammes de chlorure d'aluminium et on laisse peu à peu la température s'élever jusqu'à ce que l'iodure d'éthyle soit en pleine ébullition. La matière contenue dans le ballon brunit très rapidement, tout en restant cependant bien fluide.

On doit avoir soin d'agiter de temps en temps le ballon, et quand on voit se ralentir le dégagement d'acide iodhydrique, on laisse refroidir un peu et l'on ajoute du chlorure d'aluminium par petites portions de 3^{gr} à 4^{gr} à la fois. Une vingtaine de grammes de chlorure d'aluminium suffisent pour effectuer la réaction, qu'il est facile de suivre en recueillant dans une fiole remplie d'eau et tarée au préalable l'acide iodhydrique qui se dégage. On arrête la réaction dès qu'on a obtenu les trois quarts de la quantité d'acide iodhydrique correspondant à l'iodure d'éthyle employé. Dans ces conditions, la durée de l'opération est d'environ cinq heures.

On laisse reposer quelques instants et l'on verse dans

Digitized by Google

l'eau les produits encore chauds, en recueillant seulement la partie la plus fluide et en rejetant la portion plus épaisse qui occupe le fond de l'appareil. Par le refroidissement la matière se sépare de l'eau sous la forme d'un goudron brun plus ou moins pâteux.

Il est assez facile de distiller le goudron ainsi obtenu dans un courant de vapeur d'eau. Mais il est plus commode de reprendre la masse tout entière par une quantité suffisante de sulfure de carbone bien purifié, de décanter cette solution sulfocarbonique, de chasser le sulfure de carbone au bain-marie et de soumettre le produit restant à la distillation fractionnée.

Il passe tout d'abord de la naphtaline inaltérée. On recueille ensuite à part la portion qui bout entre 230° et 260° et qui renferme l'éthylnaphtaline. Quant aux produits volatils au-dessus de 260°, ils renferment vraisemblablement de la diéthylnaphtaline mélangée aux produits de décomposition de la naphtaline, dont nous avons déjà parlé plus haut.

La portion qui passe à la distillation entre 230° et 260° constitue un liquide jaune pâle, présentant une odeur aromatique agréable, et qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

		gr
I.	Matière	0,1850
	Eau	0,1390
	Acide carbonique	0,6210
II.	Matière	0,1794
	Eau	0,1357
	Acide carbonique	0,6028

ce qui, en centièmes, correspond à

	I.	II.
H	8,35	8,40
C	91,54	91,64

Digitized by Google

Il est facile de voir que la composition de cette substance est intermédiaire entre celle d'une éthyle et celle d'une diéthylnaphtaline. Les compositions centésimales de ces deux corps sont en effet représentées par les nombres suivants :

	Éthylnaphtaline $C^{12}H^{12}$.	Diéthylnaphtaline $C^{14}H^{16}$.
H.....	7,69	8,70
C.....	92,31	91,30

J'ai alors soumis le produit obtenu dans les opérations précédentes à un fractionnement plus rigoureux, répété un grand nombre de fois. La majeure partie de la substance finit par passer à la distillation entre 249° et 254° sous la pression de 750^{mm}, et il ne reste plus qu'à rectifier sur le sodium cette dernière portion, pour obtenir un liquide incolore, très réfringent, doué d'une légère fluorescence violette et possédant une odeur agréable qui rappelle celle de l'anis.

Le liquide, ainsi purifié et bouillant entre 249° et 254°, présente exactement la composition d'une éthylnaphtaline. L'analyse a donné en effet les résultats suivants :

		gr
I.	Matière.....	0,2195
	Eau.....	0,1570
	Acide carbonique.....	0,7390
II.	Matière.....	0,2190
	Eau.....	0,1594
	Acide carbonique.....	0,7382

ce qui correspond, en centièmes, à

	I.	II.	Calculé pour $C^{12}H^{12}$.
H.....	7,95	8,09	7,69
C.....	91,82	91,93	92,31

Oxydation de l'éthylnaphtaline. — J'ai soumis cette éthylnaphtaline à l'oxydation, afin d'examiner si l'acide

Digitized by Google

qui en dérive est, ou non, un mélange des deux acides naphtoïques α et β, et de reconnaître par là si l'éthylnaphtaline, obtenue comme je viens de l'indiquer, est pure, ou si elle est constituée par un mélange des deux composés isomériques α et β.

J'ai donc étudié l'action sur l'éthylnaphtaline des différents agents d'oxydation. Mais ni le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, ni le permanganate de potassium employé soit à froid soit à chaud, ni enfin l'acide chromique en solution acétique n'ont donné de bons résultats : le seul mode d'oxydation qui semble convenir réside dans l'emploi de l'acide nitrique très étendu.

L'oxydation peut être réalisée de deux manières :

Dans une première expérience, j'ai chauffé en tubes scellés pendant douze heures à 170° l'éthylnaphtaline avec l'acide nitrique étendu. Dans une autre expérience, j'ai maintenu à l'ébullition le mélange d'éthylnaphtaline et d'acide nitrique dans un ballon sur le col duquel était soudé un long tube de verre faisant fonction de réfrigérant.

Bien que dans ce dernier cas l'oxydation soit très lente et demande plusieurs jours pour être achevée, je préfère néanmoins ce second dispositif, qui permet d'opérer sur une quantité plus forte de matière.

On chauffe donc ensemble au réfrigérant ascendant

Hydrocarbure.....	5 gr
Acide nitrique (pur à 36° B.).....	25
Eau.....	250

et on maintient le mélange à l'ébullition jusqu'à ce que l'hydrocarbure qui surnage ait presque entièrement disparu. On laisse refroidir, on neutralise par la potasse, on concentre et l'on filtre. La liqueur filtrée, traitée par l'acide nitrique, laisse déposer sous la forme de lamelles jaune pâle le produit d'oxydation.

Cet acide est facile à purifier par simple sublimation;

Digitized by Google

il se présente alors sous la forme de jolies aiguilles blanches très légères dont la composition correspond exactement à celle d'un acide naphtoïque, ainsi que cela résulte de l'analyse de son sel d'argent :

Analyse du sel d'argent.

Matière employée.....	$0^{gr},1934$
Argent trouvé.....	$0^{gr},0750$

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^7CO^2Ag$.
Ag.....	38,73	38,71

Enfin cet acide fond exactement à 181° et peut être dès lors identifié avec l'acide β-naphtoïque (acide isonaphtoïque).

En neutralisant de nouveau par la potasse et concentrant à un faible volume l'eau mère qui a laissé déposer l'acide déjà recueilli, on obtient une nouvelle quantité d'acide fusible encore à la même température. Ce n'est qu'en répétant une dernière fois le même traitement qu'on recueille finalement une très petite quantité d'un acide, qui, tout en présentant la composition d'un acide naphtoïque, fond cependant à une température un peu plus basse. Cette dernière portion pourrait donc renfermer un peu d'acide α-naphtoïque, mais seulement en très petite quantité.

Les faits que je viens de résumer montrent que l'éthylnaphtaline, obtenue à l'aide du chlorure d'aluminium, dans les conditions que j'ai exposées plus haut, est l'éthylnaphtaline appartenant à la série des composés β, à peu près pure, ou tout au moins ne renfermant qu'une quantité très faible du dérivé isomérique α (1).

(1) *Action de la chaleur rouge sur l'éthylnaphtaline* β. — En faisant passer dans un tube chauffé au rouge de l'éthylnaphtaline préparée au

Digitized by Google

III. — PROPYLNAPHTALINE.

La méthode au chlorure d'aluminium, qui a permis à M. Silva de préparer l'isopropyle et la méthylisopropyl-

---

moyen de la naphtaline monobromée α, c'est-à-dire de l'éthylnaphtaline α, MM. Berthelot et Bardy ont obtenu de l'acénaphtène. Il était intéressant d'examiner si l'éthylnaphtaline β, soumise à l'action de la chaleur rouge, donnait aussi de l'acénaphtène.

Dans une première expérience, j'ai fait passer 25gr d'éthylnaphtaline β dans un tube de verre rempli de pierre ponce, et chauffé sur une grille à analyse, sans pouvoir réussir à constater d'une manière certaine la présence de l'acénaphtène parmi les produits de la pyrogénation.

Craignant que la température atteinte dans ce premier essai n'eût pas été suffisante, j'ai répété la même expérience à une température plus élevée. A cet effet, j'ai fait usage d'un tube en fer chauffé au rouge vif dans un fourneau à réverbère alimenté avec du coke. A l'une des extrémités du tube était ajusté un petit ballon renfermant 30gr d'éthylnaphtaline; à l'autre extrémité était disposé un appareil condensateur destiné à recueillir les produits de la pyrogénation. L'expérience terminée, les différentes parties de l'appareil ont été lavées avec du toluène et la dissolution obtenue a été soumise à la distillation fractionnée.

Le toluène chassé, il passe d'abord une certaine quantité de naphtaline, puis vers 250° une petite portion d'éthylnaphtaline inaltérée. Enfin le thermomètre s'élève lentement jusqu'à 320°.

Ayant recueilli à part la portion bouillant de 280° à 320°, j'ai obtenu environ 4cc d'un liquide jaunâtre, présentant encore l'odeur caractéristique de l'éthylnaphtaline.

Refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant, ce liquide laisse déposer quelques lamelles cristallines, mais en trop petite quantité pour qu'on puisse les recueillir. Examiné au microscope avec le réactif anthracénonitré de Fritsche, ce liquide donne d'une façon très nette la réaction caractéristique de l'acénaphtène.

On sait que la combinaison de l'acénaphtène et du réactif de Fritsche se présente sous la forme d'aiguilles d'un rouge vif produisant des sortes d'arborescences, lorsque là cristallisation s'est effectuée rapidement. Lorsque le dissolvant s'évapore avec plus de lenteur, la combinaison se présente sous la forme de belles lames rhombiques colorées en rouge vif.

Cette réaction colorée, absolument caractéristique de l'acénaphtène, m'a permis de reconnaître d'une manière certaine la présence de cet hydrocarbure parmi les produits de la pyrogénation de l'éthylnaphtaline β, bien qu'il s'y rencontre en trop petite quantité pour qu'on puisse l'isoler à l'état de pureté.

Il n'est d'ailleurs pas surprenant que l'acénaphtène ne se forme qu'en très faible proportion dans les conditions que je viens d'indiquer;

Digitized by Google

benzine par l'action du chlorure d'isopropyle sur la benzine et le toluène (1), se prête également bien à la préparation d'une propylnaphtaline.

Il faut remarquer toutefois qu'il est inutile de faire usage du chlorure isopropylique et qu'on peut le remplacer par le chlorure ou le bromure propyliques, plus faciles à se procurer. M. Gustavson a montré en effet que les deux bromures de propyle et d'isopropyle, réagissant sur la benzine, fournissent le même dérivé de substitution (2), les composés halogénés de l'aluminium transformant le bromure de propyle en bromure d'isopropyle, ainsi que cela résulte des recherches de MM. Kékulé et Schrötter (3).

Il y a avantage, enfin, à employer, de préférence au chlorure de propyle, le bromure, qui possède un point d'ébullition plus élevé et dont le mode de préparation est de beaucoup plus commode.

Les considérations qui précèdent m'ont conduit à examiner l'action du bromure de propyle normal sur la naphtaline. Ces deux composés réagissant facilement l'un sur l'autre en présence du chlorure d'aluminium, je n'ai pas eu à examiner si le chlorure propylique se prête facilement à la même réaction.

Pour préparer la propylnaphtaline, les quantités de matières qu'il m'a paru le plus avantageux d'employer, et qui correspondent à un excès assez notable de naphtaline, sont les suivantes :

MM. Behr et van Dorp (*Deuts. chem. Gesellsch.*, t. VI, p. 60) ont montré en effet que ce carbure donne naissance par oxydation à un acide bibasique, et il semblerait dès lors qu'on dût le considérer comme le produit de déshydrogénation directe non pas d'une éthyle, mais bien d'une diméthylnaphtaline. Cependant il s'obtient aussi, comme l'a montré M. Berthelot, avec l'éthylnaphtaline bromée par voie humide.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 529, et t. XXIX, p. 198.

(2) *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. XI, p. 1251.

(3) *Ibid.*, t. XIII, p. 1732.

Digitized by Google

	gr
Naphtaline	350
Bromure de propyle	200
Chlorure d'aluminium	15 à 20

On introduit la naphtaline et le bromure de propyle dans un ballon relié à un appareil à reflux, et l'on chauffe assez pour que le mélange soit bien liquide. On ajoute alors de 8gr à 10gr de chlorure d'aluminium. Il se produit aussitôt un dégagement très abondant d'acide bromhydrique que l'on reçoit dans une fiole remplie d'eau et préalablement tarée, et l'on chauffe peu à peu jusqu'à ce que le bromure de propyle soit en pleine ébullition. Lorsque le dégagement d'acide bromhydrique se ralentit, on laisse un peu refroidir le ballon et l'on ajoute du chlorure d'aluminium par petites portions de 2gr à 3gr; puis on chauffe de nouveau à l'ébullition du bromure de propyle. On arrête l'opération lorsqu'il s'est dégagé à peu près la quantité d'acide bromhydrique correspondant au poids du bromure employé. 15gr à 20gr de chlorure d'aluminium suffisent pour achever l'expérience, dont la durée est de quatre à cinq heures.

On laisse refroidir, on ajoute dans le ballon 400gr ou 500gr de sulfure de carbone bien purifié, de façon à dissoudre toute la matière, et l'on traite ensuite par l'eau froide. On décante le sulfure de carbone, on le sèche et on le distille au bain-marie. Il reste finalement une masse brune, plus ou moins pâteuse, que l'on soumet à la distillation fractionnée.

Afin d'éviter la décomposition du produit, j'ai d'abord effectué les fractionnements dans le vide. Mais j'ai reconnu que cette précaution était inutile, la propylnaphtaline distillant sans s'altérer à la pression ordinaire.

Il passe d'abord jusqu'à 230° de la naphtaline. Les portions qui bouillent de 230° à 255°, soumises au refroidissement, laissent déposer un peu de naphtaline qu'on

Digitized by Google

sépare par filtration sur un linge, et la partie liquide est distillée à nouveau. On recueille à part tout ce qui bout entre 255° et 275°, puis entre 275° et 290°.

Les différentes fractions ainsi obtenues sont alors rectifiées à plusieurs reprises et l'on conserve seulement la portion bouillant de 262° à 267°.

Elle se présente sous la forme d'un liquide légèrement coloré en jaune, qu'on obtient finalement tout à fait incolore par une dernière rectification sur le sodium.

Soumis à l'analyse, ce liquide a donné les résultats suivants :

	gr
I. Matière	0,2220
Eau	0,1685
Acide carbonique	0,7448
II. Matière	0,1870
Eau	0,1440
Acide carbonique	0,6270

ce qui correspond, en centièmes, à

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^7$-C^3H^7.
H	8,43	8,55	8,24
C	91,49	91,44	91,76

Enfin la densité de vapeur prise, d'après la méthode de Meyer, dans la vapeur de mercure, a conduit aux nombres suivants :

Matière employée	$0^{gr},1481$
Hauteur barométrique corrigée	$0^{m},754$
Volume de l'air déplacé	$21^{cc},6$
Température à laquelle la lecture est faite.	20°

ce qui donne, en effectuant les calculs :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^7$-C^3H^7.
D_v	5,85	5,89

Digitized by Google

Les résultats qui précèdent montrent que le carbure obtenu en faisant réagir le bromure de propyle sur la naphtaline est bien une propylnaphtaline, ou, plus vraisemblablement, une isopropylnaphtaline, le groupement propylique se trouvant transformé en un groupement isopropylique, comme l'ont montré, ainsi que je l'ai rappelé plus haut, MM. Kékulé et Schrötter. La réaction peut donc être formulée de la manière suivante :

$$C^{10}H^{8} + C^{3}H^{7}Br = C^{10}H^{7} - C^{3}H^{7} + HBr.$$

Mais il importait de savoir si, dans ce cas, comme dans celui de l'éthylnaphtaline, le carbure qu'on obtient est pur, ou s'il est constitué par un mélange de deux isomères α et β. A cet effet, j'ai soumis à l'oxydation l'isopropylnaphtaline et examiné la nature de l'acide qui en résulte.

Oxydation de l'isopropylnaphtaline. — J'ai reconnu, comme dans le cas de l'éthylnaphtaline, que ni le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, ni le permanganate de potassium, ni l'acide chromique en solution acétique ne convenaient pour cette oxydation, et j'ai dû faire usage encore d'acide nitrique très étendu.

A cet effet, j'ai chauffé ensemble au réfrigérant ascendant les quantités suivantes de matières :

	gr
Isopropylnaphtaline.....	5
Acide nitrique pur à 36° B.....	30
Eau.....	300

On maintient le mélange à l'ébullition jusqu'à ce que l'hydrocarbure qui surnage ait presque entièrement disparu. On laisse refroidir, on neutralise par la potasse, on filtre et l'on concentre. La liqueur, traitée par l'acide nitrique, abandonne le produit d'oxydation sous forme de lamelles jaune pâle.

L'acide ainsi obtenu, purifié par une nouvelle cristalli-

Digitized by Google

sation, puis par sublimation, présente la composition d'un acide naphtoïque, comme le montre l'analyse de son sel d'argent.

Analyse du sel d'argent.

Matière employée.....	$0^{gr},154$
Argent trouvé.....	$0^{gr},061$

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^7-CO^2Ag$.
Ag.....	38,96	38,71

Enfin, cet acide fond à 181°,5 et peut dès lors être identifié avec l'acide β-naphtoïque.

L'eau, qui a laissé déposer cet acide β-naphtoïque, traitée comme je l'ai indiqué plus haut à propos de l'oxydation de l'éthylnaphtaline, abandonne encore de petites quantités du même acide β-naphtoïque, fusible à la même température. Seule, la dernière portion obtenue présente un point de fusion moins net, et pourrait renfermer une très petite quantité d'acide α-naphtoïque.

Je conclurai donc des faits qui précèdent que, comme dans le cas de l'éthylnaphtaline, le carbure préparé en faisant réagir le bromure de propyle sur la naphtaline, en présence du chlorure d'aluminium, est un dérivé de la série β à peu près pur, ou tout au moins ne renfermant que des traces du composé isomérique α.

Il me reste à signaler les principaux caractères de cette isopropylnaphtaline.

Isopropylnaphtaline, propriétés caractéristiques.— Ce carbure se présente sous la forme d'un liquide incolore, très réfringent, doué d'une odeur aromatique agréable. Il est insoluble dans l'eau, soluble facilement dans la benzine, le sulfure de carbone, etc..., moins facilement dans l'alcool.

Digitized by Google

Refroidi dans un tube à essai à — 21°, à l'aide du chlorure de méthyle bouillant, il devient assez visqueux pour qu'on puisse retourner le tube qui le contient, mais sans offrir d'indice de cristallisation.

Sa densité est de 0,990 à 0°.

Il bout sans altération à 265° sous la pression de 755^{mm} et vers 145° sous la pression de 25^{mm} de mercure.

Il donne avec l'acide picrique une combinaison qui cristallise soit dans l'alcool, soit dans la benzine sous la forme de fines aiguilles jaune citron, fusibles à 89°-90°.

IV. — Butylnaphtaline.

En faisant réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange de naphtaline et de chlorure d'isobutyle, M. Wegscheider a obtenu une isobutylnaphtaline : c'est un liquide bouillant vers 280° et dont le picrate fond à 76° (1).

V. — Amylnaphtaline.

On obtient très facilement une amylnaphtaline en faisant réagir sur la naphtaline le chlorure d'amyle en présence du chlorure d'aluminium.

Je n'insisterai pas sur cette préparation, qui est identique à celle de l'éthyle et de la propylnaphtaline.

On introduit dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant les quantités suivantes de matières :

Naphtaline.....	300^{gr}
Chlorure d'amyle	400^{gr}

On ajoute une dizaine de grammes de chlorure d'aluminium et l'on chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition du chlorure d'amyle. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. V, p. 236.

Digitized by Google

se ralentit, on ajoute une nouvelle quantité, mais très faible, de chlorure d'aluminium et l'on arrête l'opération dès qu'il s'est dégagé à peu près la quantité d'acide chlorhydrique correspondant au poids de chlorure d'amyle employé. On traite par l'eau, on reprend par le sulfure de carbone et on distille.

On recueille à part tout ce qui bout entre 280° et 310° et cette portion est fractionnée de nouveau à plusieurs reprises. Après quelques distillations, la majeure partie du produit passe entre 288° et 292°. On termine par une dernière rectification sur le sodium.

La substance ainsi obtenue a donné à l'analyse les résultats suivants :

		gr
I.	Matière.....	0,2370
	Eau	0,1932
	Acide carbonique	0,7880
II.	Matière.....	0,1975
	Eau.....	0,1626
	Acide carbonique.....	0,6572

ce qui correspond, en centièmes, à

	I.	II.	Calculé pour $C^{15}H^{16}$.
H.....	9,06	9,15	9,09
C.....	90,68	90,75	90,91

Le produit isolé est donc bien une amylnaphtaline, et la réaction peut être représentée par la formule

$$C^{10}H^{8} + C^{5}H^{11}Cl = C^{10}H^{7}.C^{5}H^{11} + HCl.$$

Oxydation de l'amylnaphtaline. — Soumise à l'oxydation, comme les composés précédemment étudiés, l'amylnaphtaline a pu être transformée, à l'aide de l'acide nitrique étendu, en un acide qui présente les caractères et la composition de l'acide β-naphtoïque; de telle sorte que

Digitized by Google

l'on peut admettre encore que, dans ce cas comme dans les précédents, le produit obtenu est un composé de la série β à peu près pur, ou du moins ne renfermant qu'une quantité très faible du composé isomérique α.

Je me suis servi dans ces expériences de chlorure d'amyle provenant de l'alcool amylique de fermentation et bouillant à 101°, c'est-à-dire du chlorure primaire :

$$CH^2Cl - CH^2 - CH = (CH^3)^2.$$

Mais il est peu probable que l'amylnaphtaline, préparée ainsi que je l'ai indiqué, renferme le radical :

$$- CH^2 - CH^2 - CH = (CH^3)^2,$$

ce radical devant subir, par suite de l'action du chlorure d'aluminium, une transformation analogue à celle qui change le groupement propylique en groupement isopropylique.

Ce qui justifie d'ailleurs cette hypothèse, c'est que l'amylnaphtaline que j'ai préparée est différente, ainsi que cela résulte de la comparaison de leurs points d'ébullition et surtout de celle de leurs composés picriques, des deux amylnaphtalines déjà décrites, l'une par M. Paterno, l'autre par M. Leone, et qui, d'après ces auteurs, renfermeraient toutes deux le radical :

$$- CH^2 - CH^2 - CH = (CH^3)^2.$$

Quoi qu'il en soit, les principaux caractères du carbure qui résulte de l'action sur la naphtaline du chlorure d'amyle bouillant à 101° sont les suivants :

L'hydrocarbure constitue un liquide incolore, très réfringent, possédant une odeur aromatique agréable.

Refroidi à — 21° à l'aide du chlorure de méthyle bouillant, il devient très visqueux, mais ne présente aucun indice de cristallisation.

Sa densité à 0° est de 0,973.

Digitized by Google

Il bout sans altération entre 288° et 292° sous la pression ordinaire.

Il donne avec l'acide picrique une combinaison qui cristallise dans l'alcool en formant de fines aiguilles jaune citron fusibles à 110°.

Avant de terminer, il est un fait sur lequel je désire attirer l'attention ; car il montre combien les résultats peuvent être différents dans certains cas, par suite de l'action de décomposition exercée sur la naphtaline par le chlorure d'aluminium.

Au lieu d'opérer comme je l'ai indiqué plus haut, j'ai essayé de renverser les conditions de l'expérience, c'est-à-dire de faire arriver du chlorure d'amyle goutte à goutte dans un mélange de naphtaline et de chlorure d'aluminium (25^{gr} de chlorure d'aluminium pour 150^{gr} de naphtaline) chauffé au bain d'huile à 120°. Dès que le chlorure d'amyle arrive dans le mélange, on voit se produire une réaction tumultueuse, accompagnée d'un abondant dégagement de gaz. Au bout de quelque temps, la matière devient très épaisse et passe à l'état de goudron.

Le gaz qui prend naissance dans cette opération est facile à condenser à l'aide d'un mélange réfrigérant, après qu'on l'a fait passer dans un flacon laveur rempli d'eau et débarrassé de l'acide chlorhydrique qu'il renferme. On obtient ainsi un liquide très mobile, exempt de chlore, bouillant tout entier entre 29° et 34°, et qui n'est autre que l'hydrure d'amyle

$$CH^3 - CH^2 - CH = (CH^3)^2.$$

Quant au goudron resté dans l'appareil, traité par l'eau, séché et soumis à la distillation, il ne fournit que du dinaphtyle. La réaction dans ce cas peut être formulée de la manière suivante :

$$2(C^{10}H^8) + C^5H^{11}Cl = HCl + C^5H^{11}H + \begin{matrix} C^{10}H^7 \\ | \\ C^{10}H^7 \end{matrix}.$$

Digitized by Google

Il ne se forme pas d'amylnaphtaline dans les conditions que je viens d'indiquer.

L'iodure d'amyle a donné les mêmes résultats.

VI. — Benzylnaphtalines.

J'ai rappelé plus haut qu'une benzylnaphtaline

$$C^{10}H^{7}-CH^{2}-C^{6}H^{5}$$

avait été préparée, d'après la méthode de M. Zincke, en traitant la naphtaline par le chlorure de benzyle en présence du zinc en poudre.

Mais dans cette préparation, des deux carbures isomériques α et β, un seul se forme d'une manière notable, ainsi que je le montrerai plus loin ; l'autre isomère, qui ne se produit qu'en faible quantité, avait échappé à l'observation.

J'ai pu au contraire préparer les deux isomères au moyen de la naphtaline, du chlorure de benzyle et du chlorure d'aluminium.

A cet effet, on introduit dans un ballon à long col 160^{gr} de naphtaline et 80^{gr} de chlorure de benzyle, on chauffe le mélange à 100°-120° et l'on y projette par très petites portions 5^{gr} à 6^{gr} de chlorure d'aluminium. Il se produit aussitôt une réaction très vive, la masse brunit immédiatement, en même temps qu'il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique. Lorsque ce dégagement a cessé et que l'on constate qu'une nouvelle addition de chlorure d'aluminium ne provoque plus de réaction, on chauffe le mélange pendant une demi-heure ; puis on verse les produits dans une capsule pleine d'eau chaude. Par le refroidissement, il se forme à la surface du vase un gâteau solide, que l'on détache et qu'on sèche après l'avoir réduit en fragments. On soumet enfin le tout à la distillation fractionnée.

Digitized by Google

Il passe d'abord de la naphtaline inaltérée qui se solidifie immédiatement, puis à partir de 300° un liquide jaune ambré, légèrement visqueux, qui cesse de se concréter par le refroidissement. Enfin on recueille à part les dernières portions qui renferment toujours du dinaphtyle, ce qu'on reconnaît aisément à l'aspect du produit qui devient plus pâteux et parfois même se prend en masse. Il ne reste plus alors dans l'appareil distillatoire qu'un charbon noir, brillant, très boursouflé.

Le liquide jaune ambré, recueilli à part dans la distillation précédente, finit par se concréter de lui-même au bout d'un temps plus ou moins long. Mais il se prend assez rapidement en une masse solide, lorsqu'on y sème quelques cristaux déjà préparés de benzylnaphtaline. On obtient ainsi une substance cristalline, légèrement huileuse, qu'on divise et qu'on exprime dans des doubles de papier buvard jusqu'à ce que ceux-ci cessent d'être tachés.

On distille de nouveau le produit en recueillant à part les premières et les dernières portions qui sont moins pures. On laisse la matière se solidifier, on l'exprime une deuxième fois et on la fait enfin cristalliser dans l'alcool bouillant, en employant 300^{gr} d'alcool pour 30^{gr} de carbure.

L'hydrocarbure se dépose sous forme de cristaux incolores qui présentent la composition de la benzylnaphtaline. L'analyse a conduit en effet aux nombres suivants :

		^{gr}
I.	Matière	0,1967
	Eau	0,1176
	Acide carbonique	0,6722
II.	Matière	0,1802
	Eau	0,1072
	Acide carbonique	0,6163

Digitized by Google

ce qui correspond, en centièmes, à

	I.	II.	Calculé pour $C^{17}H^{14}$.
H.....	6,64	6,61	6,42
C.....	93,20	93,27	93,58

Lorsqu'on examine attentivement la benzylnaphtaline obtenue, ainsi que je viens de le dire, par cristallisation dans l'alcool, on s'aperçoit que tous les cristaux n'offrent pas le même aspect. Les uns, assez volumineux, se présentent sous forme d'octaèdres ou de prismes obliques terminés par des facettes inclinées, plus ou moins développées ; les autres, au contraire, sous celle de petites lamelles brillantes très allongées. Ces deux sortes de cristaux, dont les proportions relatives varient d'ailleurs suivant les conditions de l'expérience, correspondent aux deux benzylnaphtalines α et β, ainsi que je le montrerai plus loin. On peut les séparer par une cristallisation fractionnée dans l'alcool, accompagnée d'un triage des cristaux. Mais il est plus avantageux de diriger la réaction de manière à obtenir presque exclusivement l'un ou l'autre des deux isomères.

Préparation de la benzylnaphtaline α :

1° *Par le chlorure d'aluminium.* — Pour préparer la benzylnaphtaline α, on chauffe le mélange de naphtaline et de chlorure de benzyle à 80°-90° seulement, et l'on ajoute la petite quantité, 4^{gr} à 5^{gr}, de chlorure d'aluminium nécessaire pour produire la réaction. On arrête l'opération au bout de huit à dix minutes en versant les produits dans l'eau chaude. On sèche, on distille, on laisse le liquide se prendre en masse, on exprime et, après une seconde distillation, on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, la liqueur se remplit de fines lamelles enchevêtrées.

Digitized by Google

On recueille les cristaux, on les sèche sur l'acide sulfurique, on les froisse entre les doigts et on les tamise sur une toile métallique. La benzylnaphtaline α, qui est formée de lamelles déliées passe à travers la toile. Une petite quantité de benzylnaphtaline β, qui est toujours en cristaux plus volumineux, reste sur le tamis.

Pour avoir la benzylnaphtaline α tout à fait pure, il ne reste plus qu'à la faire cristalliser une dernière fois dans l'alcool.

2° *Par le chlorure de zinc.* — On peut, dans la même préparation, remplacer avantageusement le chlorure d'aluminium par le chlorure de zinc. A cet effet, on chauffe au bain d'huile à 125° pendant une heure et demie les quantités suivantes de matières :

	gr
Naphtaline	200
Chlorure de benzyle	100
Chlorure de zinc fondu et pulvérisé	50

La réaction se produit immédiatement avec un abondant dégagement d'acide chlorhydrique, qu'on recueille dans un vase rempli d'eau et taré. Dès que la réaction est terminée, on décante les produits avant qu'ils se solidifient par le refroidissement, afin de séparer le chlorure de zinc qui reste au fond du ballon, et l'on distille immédiatement, sans avoir besoin de traiter par l'eau.

On fait cristalliser dans l'alcool et on purifie l'hydrocarbure comme je l'ai indiqué précédemment.

Il ne se forme dans ces conditions qu'une très petite quantité de la benzylnaphtaline isomérique β.

Préparation de la benzylnaphtaline β. — Pour obtenir la benzylnaphtaline β, on chauffe à 160° pendant une heure le mélange de naphtaline et de chlorure de benzyle, en y ajoutant de temps en temps du chlorure d'aluminium par très petites portions. On distille après avoir traité par l'eau et l'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Digitized by Google

Il se dépose par refroidissement une couche huileuse de benzylnaphtaline en surfusion. On décante l'alcool clair à peu près froid, et par évaporation on obtient la benzylnaphtaline β en cristaux volumineux.

La partie huileuse, qui cristallise à la longue, est pressée dans des papiers buvards, puis traitée de la même manière.

On purifie l'hydrocarbure par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

J'ai soumis à l'analyse les deux carbures obtenus isolément. Leur composition correspond exactement à celle de la benzylnaphtaline, comme le montrent les nombres suivants :

Benzylnaphtaline α.

		gr
I.	Matière	0,1735
	Eau	0,1025
	Acide carbonique	0,5935
II.	Matière	0,1942
	Eau	0,1134
	Acide carbonique	0,6653

ce qui correspond, en centièmes, à

	I.	II.	Calculé pour $C^{11}H^{14}$.
H	6,56	6,48	6,42
C	93,29	93,43	93,58

Benzylnaphtaline β.

		gr
I.	Matière	0,2024
	Eau	0,1188
	Acide carbonique	0,6931
II.	Matière	0,2240
	Eau	0,1322
	Acide carbonique	0,7670

Digitized by Google

soit, en centièmes,

	I.	II.	Calculé pour $C^{17}H^{14}$.
H.....	6,52	6,56	6,42
C.....	93,39	93,38	93,58

Oxydation des deux benzylnaphtalines. — J'ai dit que le premier des deux carbures isomériques, dont j'ai indiqué la préparation, appartient à la série des dérivés α, le second à la série des dérivés β. Pour établir ce résultat, j'ai transformé les deux benzylnaphtalines $C^{10}H^7-CH^2-C^6H^5$ en les deux acétones correspondantes $C^{10}H^7-CO-C^6H^5$, dont la constitution est connue.

Ces acétones en effet ont été préparées directement par MM. Kollarits et Merz (1) en chauffant avec de l'anhydride phosphorique un mélange soit de naphtaline et d'acide benzoïque, soit de benzine et d'acide naphtoïque α ou β. Dans le premier cas, on obtient à la fois les deux acétones isomériques ; mais, dans le second, on les a isolément. D'après MM. Kollarits et Merz, la naphtylphénylacétone α provenant de l'acide α naphtoïque fond à 75°,5 et la naphtylphénylacétone β provenant de l'acide β naphtoïque à 82°.

Pour réaliser la transformation des deux benzylnaphtalines en acétones, j'ai essayé les principales méthodes d'oxydation.

Avec l'acide chromique en solution acétique les deux hydrocarbures sont entièrement brûlés.

Avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, je n'ai obtenu comme produit d'oxydation qu'une petite quantité d'acide benzoïque, facile à reconnaître à ses propriétés caractéristiques, son odeur et son point de fusion.

(1) *Deuts. Chem. Gesellsch.*, t. VI, p. 541.

Digitized by Google

Par contre, l'oxydation ménagée des deux carbures se réalise aisément à l'aide de l'acide nitrique étendu. A cet effet, on chauffe à l'ébullition les quantités suivantes de matières :

	gr
Hydrocarbure.....	10
Acide nitrique à 36°B.....	100
Eau.....	200

Le mélange est maintenu à l'ébullition pendant trente heures. Au bout de ce temps, la transformation étant complète et les acétones formées se solidifiant par le refroidissement de la liqueur, on les recueille sur un filtre, on les exprime dans des doubles de papier et on les fait cristalliser dans l'alcool.

Avec la benzylnaphtaline α, on obtient comme produit d'oxydation un corps se présentant sous forme de prismes courts, assez volumineux, et fondant à 75°. Ce corps a donné à l'analyse les résultats suivants :

	gr
Matière.....	0,1805
Eau.....	0,0860
Acide carbonique.....	0,5810

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{12}O$.
H.....	5,29	5,17
C.....	87,78	87,93
O.....	»	6,90

Le corps obtenu peut donc être identifié avec le naphtylphénylcarbonyle α de MM. Kollarits et Merz, fusible à 75°,5, et le carbure correspondant est bien l'α-benzylnaphtaline.

Avec la benzylnaphtaline en prismes, que j'ai désignée sous le nom de *benzylnaphtaline* β, le produit d'oxydation se présente sous la forme de fines aiguilles blanches,

Digitized by Google

qui fondent à 81°,5. Soumise à l'analyse, cette substance a donné les résultats suivants :

	gr
Matière	0,2178
Eau	0,1040
Acide carbonique	0,7015

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{12}O$.
H	5,30	5,17
C	87,84	87,93
O	»	6,90

Cette acétone peut donc être identifiée avec le naphtylphénylcarbonyle β de MM. Kollarits et Merz, fusible à 82°. Ce résultat fixe la constitution du carbure correspondant, et permet de le rattacher à la série des dérivés monosubstitués β de la naphtaline.

Propriétés caractéristiques des deux benzylnaphtalines. Benzylnaphtaline α. — La benzylnaphtaline α, cristallisée dans l'alcool, se présente sous la forme de lamelles incolores, brillantes, agissant très vivement sur la lumière polarisée, et éteignant parallèlement aux arêtes. Ces cristaux ne sont pas mesurables. D'autres dissolvants que l'alcool, tel que l'éther de pétrole, abandonnent cependant l'hydrocarbure sous forme de prismes volumineux d'apparence clinorhombique.

La benzylnaphtaline α fond à 59° et distille sans altération vers 350°.

Sa densité à 0° est de 1,165.

Très soluble dans la benzine, le chloroforme, l'alcool bouillant, etc., elle se dissout seulement dans 60 parties d'alcool ordinaire à la température de 15°.

Elle donne avec l'acide picrique une combinaison qui cristallise dans l'alcool sous forme d'aiguilles jaune d'or,

Digitized by Google

fusibles à 100°-101°, et solubles à 15° dans 19 parties d'alcool à 92 pour 100.

Benzylnaphtaline β. — La benzylnaphtaline β, cristallisée dans l'alcool, forme des cristaux assez volumineux appartenant au système clinorhombique et dérivant d'un prisme dont l'inclinaison est de 69° 13′. Les faces qu'on observe sont

$$m \quad g^1 \quad h^1 \quad e^1.$$

Les faces g^1 et h^1 sont très petites, presque linéaires et font même assez souvent défaut. En général, les faces m sont les plus développées et les cristaux offrent l'apparence d'un prisme allongé, terminé à ses extrémités par les faces e^1 ; mais quelquefois ce sont ces dernières faces qui dominent, et les cristaux présentent alors l'aspect d'octaèdres. Les valeurs des angles sont les suivantes :

Angles.	Mesurés.	Calculés.
mm.....	68°.46′	»
e^1e^1.....	112.12	»
me^1.....	107. 6	»
me^1.....	51.28	51°43′
mh^1.....	145.35	145°37′
mg^1.....	124.19	124°23′

La benzylnaphtaline β fond à 35°,5 et bout sans altération vers 350°.

Sa densité à 0° est de 1,176.

Très soluble dans la benzine et l'alcool bouillant, elle se dissout seulement dans 44 parties d'alcool ordinaire à la température de 15°.

Elle donne avec l'acide picrique une combinaison qui cristallise dans l'alcool en formant de jolies aiguilles jaune d'or, fusibles à 93° et solubles à 15° dans 23 parties d'alcool à 92 pour 100.

Digitized by Google

DEUXIÈME PARTIE.

SYNTHÈSES D'ACÉTONES DANS LA SÉRIE DE LA NAPHTALINE.

Les chlorures d'acides entrant en réaction, en présence du chlorure d'aluminium, avec la benzine et les carbures benzéniques, on a pu préparer ainsi un certain nombre d'acétones aromatiques.

On peut considérer comme type de ce mode de formation celle du méthylphénylcarbonyle qui prend naissance dans l'action du chlorure d'acétyle sur la benzine, ainsi que le montre l'équation

$$C^6H^6 + CH^3 - COCl = C^6H^5 - CO - CH^3 + HCl.$$

Afin de voir si la même méthode peut être employée avec succès pour l'obtention d'acétones dans la série de la naphtaline, j'ai cherché à l'étendre à la préparation de deux composés de cette nature : le méthyle et le phénylnaphtylcarbonyle.

MM. Græbe et Bungener (1) avaient déjà obtenu par l'action du chlorure phénylacétique sur la naphtaline, en présence du chlorure d'aluminium, le benzylnaphtylcarbonyle, acétone dont la formation peut être représentée par la formule

$$C^{10}H^8 + C^6H^5 - CH^2 - COCl = C^{10}H^7 - CO - CH^2 - C^6H^5 + HCl.$$

I. — MÉTHYLNAPHTYLCARBONYLE.

Ayant cherché tout d'abord à faire réagir le chlorure d'acétyle sur la naphtaline, j'ai chauffé dans un appareil à reflux un mélange de ces deux corps additionné de chlorure d'aluminium. Mais il ne se produit qu'un dégagement extrêmement faible d'acide chlorhydrique.

(1) *Deuts. Chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 1078.

Digitized by Google

Si l'on remplace le chlorure d'acétyle par le bromure qui bout à une température plus élevée, on observe bien un dégagement plus net d'hydracide; mais, dans ce cas encore, la réaction est fort lente, et lorsqu'on distille, après avoir traité par l'eau, on ne recueille guère que les produits de décomposition de la naphtaline.

Ayant songé à examiner l'action sur la naphtaline de l'anhydride acétique, corps dont le point d'ébullition est bien plus élevé que ceux du chlorure et du bromure d'acétyle, j'ai observé dans ce cas une réaction plus énergique que dans les cas précédents, et j'ai obtenu ainsi l'acétone que je cherchais.

Je ferai remarquer tout d'abord que l'action des anhydrides d'acides monobasiques sur les carbures aromatiques n'avait pas été signalée encore et qu'elle diffère essentiellement de celle des anhydrides d'acides bibasiques, étudiée par MM. Friedel et Crafts (1).

MM. Friedel et Crafts ont montré que l'anhydride phtalique se fixe sur la benzine en donnant l'acide benzoylbenzoïque (2)

$$C^6H^6 + C^6H^4 \begin{matrix} CO \\ \diagup\diagdown \\ CO \end{matrix} O = C^6H^5.CO.C^6H^4.CO^2H,$$

et ils ont étendu le même mode de préparation à l'obtention d'autres acides, tels que les acides toluyle et duroylbenzoïque.

D'une manière analogue, M. Burcker (3) a obtenu, en faisant réagir l'anhydride succinique sur la benzine, un

---

(1) Je crois me rappeler que MM. Friedel et Crafts ont obtenu le méthylphénylcarbonyle en traitant par le chlorure d'aluminium un mélange de benzine et d'anhydride acétique, bien que cette réaction ne soit pas signalée dans les différents Mémoires qu'ils ont publiés sur la préparation des acétones aromatiques.

(2) *Comptes rendus*, t. XCII.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVI.

Digitized by Google

acide benzoylpropionique, dont la formation peut être représentée par la formule

$$C^6H^6 + \begin{matrix} CH^2-CO \\ | \\ CH^2-CO \end{matrix} \!\!>\!O = C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CO^2H.$$

Ces exemples montrent que l'action des anhydrides d'acides bibasiques sur les carbures benzéniques conduit à l'obtention d'acides acétoniques. Au contraire, avec l'anhydride acétique j'ai obtenu seulement une acétone, ainsi que je vais le montrer.

Préparation du méthylnaphtylcarbonyle. — On introduit dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant :

Naphtaline	250gr
Anhydride acétique	75gr

On chauffe peu à peu jusqu'à ce que le mélange soit bien liquide et l'on ajoute alors 20gr de chlorure d'aluminium. Il se produit aussitôt un dégagement abondant d'acide chlorhydrique qu'on recueille dans un vase rempli d'eau et taré. Lorsque le dégagement gazeux se ralentit, on laisse refroidir un peu, on ajoute de nouveau 20gr de chlorure d'aluminium et l'on chauffe jusqu'à l'ébullition de l'anhydride acétique. On continue ainsi jusqu'à ce que la dernière addition de chlorure d'aluminium ne détermine plus de dégagement notable d'acide chlorhydrique.

Dans cette opération, dont la durée est de deux heures à deux heures et demie, on emploie en tout 200gr de chlorure d'aluminium. La quantité d'acide chlorhydrique dégagée varie de 25gr à 30gr.

On verse les produits de la réaction dans l'eau tiède, et comme ils forment un goudron épais qui se sépare difficilement de l'eau, on ajoute une quantité suffisante de toluène pour les dissoudre entièrement. On décante, on sèche sur le chlorure de calcium et l'on distille.

Le toluène, puis la naphtaline en excès ayant distillé,

Digitized by Google

on voit le thermomètre monter assez rapidement et l'on recueille, de 260° à 310°, un liquide un peu coloré en jaune, qui présente une odeur très agréable. Il passe ensuite à la distillation une assez grande quantité de dinaphtyle et il ne reste plus dans l'appareil qu'un charbon noir très boursouflé.

Le produit obtenu étant rectifié à plusieurs reprises, la presque totalité du liquide finit par bouillir entre 290° et 300° à la pression ordinaire. Il est préférable toutefois d'opérer les rectifications, sous pression réduite, des distillations répétées effectuées à la pression atmosphérique altérant très légèrement la substance.

Le liquide bouillant entre 290° et 300° a donné à l'analyse les résultats suivants :

		gr
I.	Matière	0,1973
	Eau	0,1120
	Acide carbonique	0,6125
II.	Matière	0,1819
	Eau	0,1018
	Acide carbonique	0,5646

ce qui correspond, en centièmes, à

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^7$-CO-CH^3.
H	6,30	6,22	5,88
C	84,66	84,65	84,71
O	»	»	9,41

En outre, la densité de vapeur, prise, d'après la méthode de Meyer, dans le mercure bouillant, a conduit aux nombres suivants :

I.	Matière employée	$0^{gr},1210$
	Hauteur barométrique corrigée	$0^{m},758$
	Volume de l'air déplacé	$17^{cc},5$
	Température à laquelle la lecture est faite	16°,5

Digitized by Google

II. Matière employée.....	$0^{gr},1319$
Hauteur barométrique corigée..	$0^{m},758$
Volume de l'air déplacé.....	$18^{cc},8$
Température à laquelle la lecture est faite.....	$15°,5$

ce qui donne, les calculs étant effectués,

	I.	II.	Calculé pour $C^{12}H^{10}O$.
D_v.....	5,79	5,85	5,88

Le composé obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur la naphtaline en présence du chlorure d'aluminium est donc bien le méthylnaphtylcarbonyle $CH^3\text{-}CO\text{-}C^{10}H^7$, et sa formation, en admettant l'existence d'un composé organo-métallique intermédiaire, peut se représenter à l'aide des deux équations

$$C^{10}H^8 + Al^2Cl^6 = C^{10}H^7,\ Al^2Cl^5 + HCl,$$

$$C^{10}H^7.\ Al^2Cl^5 + \begin{matrix} CHC^3.O \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ CH^3.CO \end{matrix} = CH^3.CO.C^{10}H^7 + CH^3.COO.Al^2Cl^5.$$

Propriétés du méthylnaphtylcarbonyle. — Cette acétone se présente sous la forme d'un liquide un peu épais, à peine coloré en jaune et possédant une odeur très agréable.

Sa densité à 0° est de 1,124.

Elle bout vers 295° sous la pression ordinaire et vers 238° sous la pression de 150^{mm} de mercure.

Chauffée en tube scellé à 360° avec de la chaux sodée, elle se décompose en naphtaline et acide acétique, conformément à l'équation

$$C^{10}H^7.CO.CH^3 + NaOH = C^{10}H^8 + CH^3.CO^2Na.$$

Oxydation du méthylnaphtylcarbonyle. — Afin de voir si l'acétone préparée ainsi que je l'ai indiqué est pure ou

Digitized by Google

constituée par un mélange de deux isomères, je l'ai soumise à l'oxydation et transformée en acide naphtoïque.

A cet effet, j'ai chauffé dans un appareil à reflux :

	gr
Acétone	5
Acide nitrique à 36° B	25
Eau	250

La transformation s'effectue lentement et n'est complète qu'après plusieurs jours. Quand elle est terminée, c'est-à-dire quand l'huile a presque entièrement disparu, on neutralise par la potasse et l'on concentre au bain-marie. En traitant alors par l'acide nitrique, on obtient un précipité blanc jaunâtre qu'on rassemble sur un filtre et qu'on lave avec un peu d'eau froide.

L'acide ainsi recueilli présente la composition d'un acide naphtoïque, comme le montre l'analyse de son sel d'argent :

Analyse du sel d'argent.

Matière employée	$0^{gr},2035$
Argent trouvé	$0^{gr},0785$

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^7$-CO^2Ag.
Ag	38,62	38,71

Seulement, quand on prend le point de fusion de cet acide, on observe qu'il commence à fondre à 165° et qu'il n'est entièrement fondu que vers 180°.

Ce résultat montre que l'acide provenant de l'oxydation de l'acétone est un mélange des deux acides naphtoïques α et β, et par suite que le composé qu'on obtient en faisant réagir sur la naphtaline l'anhydride acétique, en présence du chlorure d'aluminium, est un mélange des deux méthylnaphtylcarbonyles α et β.

Digitized by Google

II. — PHÉNYLNAPHTYLCARBONYLE.

On obtient très facilement, au moyen de la naphtaline, du chlorure benzoïque et du chlorure d'aluminium ou du chlorure de zinc, les deux phénylnaphtylcarbonyles α et β : $C^6H^5.CO.C^{10}H^7$. Je passerai rapidement sur la préparation de ces deux composés, les conditions de leur formation étant à peu de chose près les mêmes que celles des benzylnaphtalines précédemment étudiées. Ces deux acétones d'ailleurs ont été déjà préparées à l'aide de l'anhydride phosphorique, de la benzine et des acides naphtoïques par MM. Merz et Kollarits, puis au moyen de la naphtaline, du chlorure benzoïque et du zinc en poudre par MM. Merz et Grucarevic (1).

D'une manière générale, qu'on emploie soit le chlorure d'aluminium, soit le chlorure de zinc, on obtient un mélange des deux acétones. Mais elles sont faciles à séparer l'une de l'autre, parce que, indépendamment de formes cristallines bien distinctes, elles possèdent des solubilités dans l'alcool un peu différentes, mais surtout parce que, suivant la nature du réactif dont on fait usage, chlorure d'aluminium ou chlorure de zinc, l'un ou l'autre des deux dérivés domine dans le mélange.

Préparation à l'aide du chlorure de zinc. — On introduit dans un ballon et l'on chauffe ensemble à 125° :

Naphtaline.....	250 gr
Chlorure benzoïque	100
Chlorure de zinc pulvérisé.....	50

Il se produit aussitôt un dégagement abondant d'acide chlorhydrique qu'on recueille dans un vase rempli d'eau et taré. La réaction terminée, on décante les produits

(1) *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. VI, p. 541 et 1238.

Digitized by Google

avant qu'ils se solidifient par le refroidissement et l'on distille.

Il passe d'abord de la naphtaline en excès, puis, au-dessus de 300°, une huile jaunâtre qui se concrète rapidement. On exprime la matière solide dans des doubles de papier buvard et l'on fait cristalliser dans l'alcool.

Il se dépose d'abord des prismes courts assez volumineux qui présentent une légère coloration jaune ou verdâtre. On recueille cette substance, on la dissout dans l'alcool, on ajoute du noir animal, on fait bouillir et l'on filtre. L'acétone se sépare alors sous forme de cristaux incolores, fusibles à 75° et qui donnent à l'analyse les résultats suivants :

		gr
I.	Matière	0,2096
	Eau	0,1008
	Acide carbonique	0,6748
II.	Matière	0,1980
	Eau	0,0948
	Acide carbonique	0,6376

ce qui correspond, en centièmes, à

	I.	II.	Calculé pour $C^{17}H^{12}O$.
H	5,34	5,30	5,17
C	87,80	87,82	87,93
O	»	»	6,90

Ce corps est donc identique avec le phénylnaphtylcarbonyle α, obtenu par MM. Merz et Kollarits en chauffant en présence de l'anhydride phosphorique un mélange de benzine et d'acide α naphtoïque (1).

L'eau mère, qui a abandonné l'acétone α, laisse déposer ensuite de fines aiguilles jaunâtres, groupées en houppes,

(1) Les éléments cristallographiques de cette substance, qui se prête facilement aux mesures goniométriques, n'ayant pas été indiqués par les

Digitized by Google

qu'on purifie à l'aide du noir animal et qu'on fait cristalliser dans l'alcool à plusieurs reprises. Le corps purifié fond à 82° et donne à l'analyse les résultats suivants :

		gr
I.	Matière	0,1915
	Eau	0,0915
	Acide carbonique	0,6162
II.	Matière	0,2060
	Eau	0,0980
	Acide carbonique	0,6635

ce qui correspond, en centièmes, à

	I.	II.	Calculé pour $C^{17}H^{12}O$.
H	5,31	5,27	5,17
C	87,76	87,84	87,93
O	»	»	6,90

Ce corps peut donc être identifié avec le phénylnaphtylcarbonyle β, obtenu par MM. Merz et Kollarits en traitant par l'anhydride phosphorique un mélange de benzine et d'acide β naphtoïque.

---

auteurs qui l'ont étudiée, je vais présenter ici les principaux caractères de cette acétone.

Le phénylnaphtylcarbonyle α cristallise dans l'alcool sous la forme de prismes orthorhombiques présentant les faces $m\,g^1\,e^1$.

Angles.	Mesurés.	Calculés.
	° ′	
$m.m$	101.42	»
e^1e^1	108.18	»
me^1	113.56	113°52′
mg^1	129. 5	129° 9′
e^1g^1	129.50	129°51′

Les rapports des axes sont

$$a : b : c = 1{,}2233 : 1 : 1{,}0225.$$

Examinés au microscope polarisant dans la lumière convergente, les cristaux offrent les phénomènes optiques du type orthorhombique. Les cristaux sont négatifs.

Digitized by Google

Préparation à l'aide du chlorure d'aluminium. — On chauffe ensemble vers 150° le mélange suivant :

Naphtaline	250gr
Chlorure benzoïque	100gr

et l'on ajoute du chlorure d'aluminium par petites portions, jusqu'à ce qu'il se soit dégagé à peu près la quantité d'acide chlorhydrique correspondant au poids du chlorure benzoïque employé; 25gr à 30gr de chlorure d'aluminium suffisent pour achever la réaction.

On verse les produits dans l'eau chaude, et par le refroidissement il se sépare un gâteau solide qu'on sèche après l'avoir réduit en fragments et qu'on soumet enfin à la distillation.

On recueille au-dessus de 300° une huile jaunâtre qui se concrète rapidement. On exprime cette substance dans des doubles de papier buvard et l'on fait cristalliser dans l'alcool. La liqueur laisse déposer de fines aiguilles groupées en houppes.

On recueille ces cristaux, on les purifie à l'aide du noir animal et l'on fait cristalliser de nouveau dans l'alcool à deux ou trois reprises. On obtient ainsi l'acétone β fusible à 82°.

L'eau mère étant concentrée laisse déposer ensuite un mélange des deux acétones α et β. Mais, dans les conditions que je viens d'indiquer, le dérivé α ne se forme qu'en assez faible quantité.

TROISIÈME PARTIE.

ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE LA NAPHTALINE.

Il résulte des expériences qui précèdent que, des dérivés monosubstitués de la naphtaline, ceux de la série β pa-

Digitized by Google

raissent se former de préférence aux autres, quand on emploie dans la préparation de ces composés le chlorure d'aluminium comme agent de réaction.

Il m'a semblé intéressant, en conséquence, d'examiner le mode des décompositions qui peuvent se produire quand on traite par le chlorure d'aluminium les plus simples des dérivés monosubstitués de la naphtaline appartenant à la série α.

Les expériences dont je vais présenter maintenant le résumé ont porté sur les naphtalines monochlorée, monobromée et monoiodée α.

I. — Naphtaline monobromée.

La naphtaline monobromée α se prépare très facilement en traitant par le brome la naphtaline dissoute dans le sulfure de carbone. Elle forme un liquide incolore, bouillant sans altération vers 280° et ne se solidifiant que dans un mélange réfrigérant pour fondre ensuite à 4°-5°.

Cette naphtaline bromée est sensiblement pure et entièrement exempte du composé isomérique β. Pour le vérifier, j'ai mélangé deux solutions benzéniques exactement correspondantes d'acide picrique et de naphtaline monobromée. J'ai recueilli les différentes portions du composé picrique qui se sont déposées successivement, et constaté qu'elles présentaient toutes le même point de fusion. Ce composé picrique forme de belles aiguilles jaune citron, fusibles à 134°-135° et solubles à 19° dans 18 parties d'alcool à 92°.

Le chlorure d'aluminium décompose rapidement cette naphtaline bromée. Il suffit, en effet, de la chauffer pendant une demi-heure à 100° avec du chlorure d'aluminium pour la transformer en un goudron noir et épais, en même temps qu'il se dégage des fumées d'acide bromhydrique.

Digitized by Google

Mais on obtient une réaction très nette quand on réalise cette décomposition à une température relativement basse.

A cet effet, on dissout 100^{gr} de naphtaline bromée dans 300^{gr} à 400^{gr} de sulfure de carbone, et l'on ajoute 20^{gr} de chlorure d'aluminium fraîchement sublimé. On chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à ce que le sulfure de carbone soit en ébullition, et l'on maintient cette température pendant une heure environ, en ayant soin d'agiter fréquemment le ballon où la réaction s'opère. La matière noircit très rapidement, mais il ne se dégage qu'une quantité assez faible d'acides bromhydrique et chlorhydrique. On verse enfin les produits dans l'eau froide, en ayant soin de recueillir seulement la portion la plus fluide et de rejeter la partie la plus goudronneuse qui occupe le fond de l'appareil.

La solution sulfocarbonique, agitée avec l'eau, se décolore presque complètement. On décante, on chasse le sulfure de carbone en chauffant au bain-marie, et l'on soumet le produit restant à la distillation fractionnée.

Il passe d'abord une petite quantité de naphtaline.

Le thermomètre monte rapidement, et l'on recueille à part tout ce qui distille entre 270° et 300°, puis entre 300° et 350°. Ce dernier produit, en faible quantité, se solidifie immédiatement. Il ne reste plus alors dans l'appareil qu'un goudron noir, qui devient très dur par le refroidissement et qui ne peut être distillé sans décomposition.

I. La portion qui bout de 270° à 300°, liquide à la température ordinaire, étant soumise au refroidissement, se prend en une masse pâteuse, que l'on exprime d'abord dans un linge, puis dans des doubles de papier, afin d'enlever l'excès de naphtaline bromée liquide. On obtient ainsi un produit tout à fait blanc, que l'on fait cristalliser dans l'alcool et qui représente en poids les 15 pour 100 environ de la naphtaline bromée employée.

Digitized by Google

Cette substance possède la composition d'une bromonaphtaline. L'analyse a conduit en effet aux nombres suivants :

		gr
I.	Matière	0,2302
	Eau	0,0720
	Acide carbonique	0,4870
II.	Matière	0,2800
	Bromure d'argent	0,2534

ce qui correspond à la composition centésimale :

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^7Br$.
H	3,47	»	3,38
C	57,69	»	57,97
Br	»	38,51	38,65

En outre, la densité de vapeur prise, d'après la méthode de Meyer, dans le mercure bouillant, a conduit aux résultats suivants :

Matière employée	$0^{gr},181$
Hauteur barométrique corrigée	$0^{m},759$
Volume de l'air déplacé	21^{cc}
Température à laquelle la lecture est faite	13°

ce qui donne, les calculs faits,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^7Br$.
D_v	7,09	7,17

Ce corps est donc bien une naphtaline monobromée : c'est la β bromonaphtaline, dont je signalerai plus loin quelques propriétés.

II. La portion bouillant de 300° à 350°, purifiée par cristallisation dans l'alcool, présente la composition des

Digitized by Google

naphtalines dibromées. Elle a donné, en effet, à l'analyse :

Matière	$0^{gr},204$
Bromure d'argent	$0^{gr},267$

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^6Br^2$.
Br	55,70	55,94

Mais cette substance n'est pas homogène et paraît être, au contraire, un mélange de plusieurs naphtalines bibromées. Par des cristallisations fractionnées dans l'alcool, on isole en effet une très petite quantité d'un corps fondant assez nettement vers 140°, tandis que le reste du produit, qui peut encore renfermer plusieurs naphtalines bibromées, fond entre 60° et 70°.

III. En résumé, on voit qu'en faisant agir le chlorure d'aluminium sur la naphtaline monobromée α, dans les conditions que j'ai indiquées plus haut, ce corps se décompose à basse température, et les produits de sa décomposition renferment :

1° De la naphtaline ;

2° De la naphtaline monobromée α, non décomposée;

3° De la naphtaline monobromée β;

4° Une petite quantité de naphtalines dibromées;

5° Des goudrons noirs, non distillables.

M. O von Dumreicher (1) avait signalé une réaction analogue et montré qu'en traitant la bromobenzine par le chlorure d'aluminium, on obtient de la benzine et des benzines bibromées.

Mais le fait le plus intéressant est celui de la transformation moléculaire, réalisée à basse température, de la naphtaline bromée α en son isomère, la naphtaline bromée β.

(1) *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. XV, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX.

Digitized by Google

Caractères de la naphtaline monobromée β. — La naphtaline monobromée β a été préparée par MM. Liebermann et Palm (1), en décomposant par l'alcool bouillant le diazoperbromure de β naphtylamine. Le corps qu'ils ont obtenu ainsi, en petite quantité du reste, fondait à 68°.

Plus récemment, M. Canzoneri (2), en étudiant l'action du perbromure de phosphore sur le monobromo β naphtol, a signalé comme produit secondaire, et en quantité très faible, ce même corps, mais fondant à 55°-60°.

On peut, dans la réaction que je viens d'indiquer, obtenir la naphtaline bromée β en proportions notables et en établir les principaux caractères physiques.

Forme cristalline. — Ce corps se présente sous la forme de petites écailles nacrées, très brillantes et onctueuses au toucher.

En examinant la substance dans la lumière polarisée, M. Émile Bertrand, à l'obligeance duquel je dois la détermination suivante, a reconnu que ces lamelles appartiennent au système orthorhombique, que la bissectrice aiguë des axes optiques est positive et normale aux faces naturelles des cristaux aplatis, que l'angle dans l'intérieur du cristal est $2v = 70°$ à $75°$ et qu'on a probablement $\rho < v$.

Caractères physiques. — La naphtaline monobromée β possède à 0° une densité de 1,605.

Elle fond très nettement à 59° et bout vers 280°-286°.

Elle est très soluble dans le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine, l'alcool bouillant. Elle est moins soluble dans l'alcool froid et se dissout à 20° dans 16 fois son poids d'alcool à 92 pour 100.

Combinaison picrique. — Elle donne avec l'acide picrique une combinaison qui cristallise dans l'alcool sous

(1) *Deuts. chem. Gesellsch.*, 1878.

(2) *Gaz. chim. ital.*, t. XII, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX.

Digitized by Google

forme de fines aiguilles jaune citron, fusibles à 79° et solubles à 20° dans 17 fois leur poids d'alcool à 92 pour 100.

Bromuration directe de la naphtaline en présence du chlorure d'aluminium. — La transformation moléculaire de la naphtaline bromée α en son isomère β, réalisée à l'aide du chlorure d'aluminium, permettait de croire qu'on pouvait obtenir cette dernière en bromant directement la naphtaline en présence du chlorure d'aluminium. Il n'en est rien cependant, et l'on obtient la naphtaline bromée α, soit qu'on effectue la bromuration au sein du sulfure de carbone, soit qu'on la réalise directement en chauffant la naphtaline au bain-marie, de manière à la maintenir bien liquide.

Mais il est nécessaire d'effectuer rapidement cette bromuration. Si l'on opère lentement, surtout à chaud, il se forme toujours en même temps que la bromonaphtaline α une certaine quantité de bromonaphtaline β provenant de l'action du chlorure d'aluminium sur la naphtaline bromée α déjà formée (¹).

II. — Naphtaline monochlorée.

La naphtaline monochlorée α, dont je me suis servi, a été préparée en faisant passer un courant de chlore dans de la naphtaline légèrement chauffée. Le produit, traité par la potasse alcoolique, a été distillé et l'on a recueilli seulement la portion bouillant de 250° à 260°.

(¹) A propos de la bromuration directe de la naphtaline en présence du chlorure d'aluminium, je signalerai accessoirement l'expérience suivante :

On dissout 15^{gr} de chlorure d'aluminium dans 300^{gr} de brome et l'on ajoute par petites portions 20^{gr} de naphtaline. La réaction terminée, c'est-à-dire tout dégagement d'acide bromhydrique ayant cessé, on chasse l'excès de brome par un courant d'air; on traite ensuite la masse, d'abord par l'eau pure, puis par une solution très étendue de potasse, et l'on épuise le résidu par la benzine bouillante.

Par refroidissement, la solution benzénique se prend en masse. Le pro-

Digitized by Google

Cette naphtaline monochlorée ne se solidifie pas quand on la refroidit avec un mélange de glace et de sel. Elle donne avec l'acide picrique une combinaison qui cristallise sous forme d'aiguilles jaune citron, fusibles à 137°.

On a dissous cette naphtaline chlorée dans le sulfure de carbone, et l'on a chauffé le mélange à l'ébullition pendant deux heures en présence du chlorure d'aluminium. La matière noircit rapidement, et il se dégage une très petite quantité d'acide chlorhydrique. Mais si l'on traite ensuite par l'eau, et qu'on distille, après avoir chassé le sulfure de carbone, on recueille d'abord un peu de naphtaline, puis la presque totalité du chlorure de naphtyle non décomposé, et il reste seulement une assez faible portion de goudrons noirs non distillables.

La portion passant à la distillation de 250° à 260° ne se solidifie pas quand on la refroidit à l'aide d'un mélange réfrigérant. Elle donne toutefois avec l'acide picrique une

---

duit ainsi obtenu, séparé par filtration, exprimé et purifié par une nouvelle cristallisation dans la benzine bouillante, donne à l'analyse les nombres suivants :

Matière.....	0,2420
Bromure d'argent.....	0,4523

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^2Br^6$.
Br.....	79,5	79,7

Cette naphtaline hexabromée cristallise en fines aiguilles blanches enchevêtrées, faciles à sublimer. Elle fond à 252°. Elle ne donne pas de combinaison avec l'acide picrique.

Cette naphtaline bromée est probablement identique avec la naphtaline hexabromée fusible à 245°-246°, obtenue par Gessner (*Deuts. chem. Gesellsch.*, 1876) en traitant la naphtaline par le brome en présence de l'iode et en chauffant le produit en tubes scellés jusqu'à 350°.

Mais on n'obtient pas de produit de substitution plus complète en faisant réagir en présence du chlorure d'aluminium sur cette naphtaline hexabromée un nouvel excès de brome, soit qu'on opère à froid, soit qu'on chauffe jusqu'à l'ébullition du brome.

Digitized by Google

combinaison identique d'aspect avec le picrate d'α-chloronaphtaline, mais fondant un peu plus bas.

Les résultats sont plus nets quand on opère à une température plus élevée et qu'on chauffe pendant une heure au bain-marie la naphtaline monochlorée additionnée de 20 pour 100 de son poids de chlorure d'aluminium. La décomposition est alors plus profonde et l'on obtient une quantité plus considérable de goudrons indistillables.

On traite le produit par l'eau, on épuise la masse par le sulfure de carbone et l'on distille. On recueille d'abord un peu de naphtaline, puis une quantité assez faible de produits bouillant vers 260°. Cette portion, liquide à la température ordinaire, devient pâteuse quand on la refroidit à l'aide d'un mélange de glace et de sel. Les cristaux, recueillis et essorés, sont purifiés par une cristallisation dans l'alcool, puis par sublimation. Ils se présentent sous la forme de petites lamelles nacrées, fusibles à 58°.

Soumise à l'analyse, cette substance, qui présente la composition de la naphtaline monochlorée, a donné les nombres suivants :

Matière	$0^{gr},2365$
Chlorure d'argent.....	$0^{gr},2072$

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^7Cl$.
Cl	21,67	21,84

L'analyse, ainsi que le point de fusion, montre que ce corps est bien la β chloronaphtaline.

On voit donc qu'en chauffant la naphtaline monochlorée α en présence du chlorure d'aluminium, on la transforme en son isomère β, ainsi que cela a lieu pour la naphtaline bromée. Seulement la transformation ne s'opère qu'à une température plus élevée, et l'on ne peut

Digitized by Google

isoler des produits de décomposition qu'une quantité extrêmement faible du composé β.

III. — Naphtaline monoiodée.

La naphtaline monoiodée α, dont je me suis servi, a été préparée en faisant réagir l'iode sur le mercure naphtyle en solution dans le sulfure de carbone.

La naphtaline iodée α est un liquide un peu coloré en jaune qui bout à 305°, ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant et donne avec l'acide picrique une combinaison cristallisée en aiguilles jaune d'or fusibles à 127°.

On a dissous cette naphtaline iodée dans le sulfure de carbone et le mélange, additionné de chlorure d'aluminium, a été chauffé à l'ébullition pendant une heure. La liqueur devient immédiatement d'un violet intense par suite de la mise en liberté d'une quantité considérable d'iode, et il ne se dégage qu'une proportion insignifiante d'hydracide. Après avoir traité par l'eau, on agite le produit avec une solution concentrée d'hyposulfite de soude, on chasse le sulfure de carbone et on distille. On ne recueille que de la naphtaline, puis, de 290° à 320°, un peu d'iodure de naphtyle non décomposé et il ne reste plus alors dans l'appareil que des goudrons non distillables.

La portion, liquide à la température ordinaire, qui bout de 290° à 320°, ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant. Il ne semble donc pas qu'il y ait dans ce cas transposition moléculaire, et les seuls produits de décomposition sont l'iode mis en liberté, la naphtaline et les goudrons indistillables.

La réaction peut donc être présentée par la formule

$$2\,C^{10}H^{7}I = I^{2} + C^{10}H^{8} + \frac{1}{n}\,(C^{10}H^{6})^{n}.$$

On voit d'après cette équation que le poids d'iode mis en liberté ($I^2 = 2 \times 127$) doit être exactement le double

Digitized by Google

du poids de la naphtaline formée ($C^{10}H^8 = 128$). C'est ce que l'expérience a confirmé.

J'ai fait réagir en effet, dans les conditions que j'ai indiquées plus haut, 15gr de chlorure d'aluminium sur 60gr de naphtaline iodée ; mais j'ai retrouvé finalement 15gr d'iodure de naphtyle non décomposé. La réaction a donc porté sur 45gr de ce corps renfermant 22gr,5 d'iode. Or j'ai trouvé par l'analyse des produits que ceux-ci contenaient 21gr,8 d'iode libre pour 10gr de naphtaline.

Le dosage de l'iode, après le traitement par l'eau, a été fait de la manière suivante :

On introduit dans un flacon à l'émeri un volume connu de la solution sulfocarbonique, on ajoute un volume d'eau à peu près égal qu'on additionne de deux gouttes d'empois d'amidon et qui se colore en bleu par l'agitation. On verse alors goutte à goutte une solution titrée d'hyposulfite de soude, jusqu'à ce que la décoloration de l'eau surnageante persiste, même après agitation prolongée. On a trouvé ainsi que le poids de l'iode libre était de 21gr,8.

La totalité de la solution sulfocarbonique ayant été ensuite débarrassée de l'iode par agitation avec une solution concentrée d'hyposulfite de soude, on a chassé le sulfure de carbone et recueilli la naphtaline par distillation. Cette naphtaline, débarrassée d'une petite quantité de sulfure de carbone par exposition à l'air et d'un peu de naphtaline iodée par compression dans du papier, a été pesée. On a trouvé que son poids était exactement de 10gr.

Le poids de la naphtaline formée représente donc très sensiblement la moitié du poids de l'iode mis en liberté.

IV. — Naphtaline bromée et toluène.

La naphtaline bromée α se décomposant facilement en présence du chlorure d'aluminium, j'ai été conduit à examiner l'action exercée par ce réactif sur la naphtaline

Digitized by Google

bromée, non plus seule, mais en présence d'un carbure aromatique tel que la benzine ou le toluène. Dans le cas de ce dernier carbure, j'ai obtenu une transposition de brome très nette.

Pour réaliser l'expérience, on peut, ou bien faire arriver du bromure de naphtyle dans du toluène additionné de chlorure d'aluminium et chauffé au bain-marie vers 100°, ou bien effectuer le mélange de l'hydrocarbure et de la naphtaline bromée et ajouter le chlorure d'aluminium par portions successives. Les quantités de matières que j'ai employées sont les suivantes :

	gr
Toluène	300
Naphtaline bromée	100
Chlorure d'aluminium	25

Au bout d'une heure environ, on traite par l'eau froide et l'on distille.

On recueille d'abord du toluène, puis une quantité notable d'un liquide bouillant de 175° à 200°, une forte proportion de naphtaline, et enfin les produits de décomposition, déjà signalés, de la naphtaline bromée α.

La portion bouillant de 175° à 200°, renfermant, même après plusieurs rectifications, une petite quantité de naphtaline, a été traitée à froid par l'acide sulfurique, puis distillée de nouveau. Elle passe alors tout entière entre 180° et 184°.

Ce produit, qui constitue un liquide incolore, ne se solidifiant pas par le refroidissement, a donné à l'analyse les résultats suivants :

		gr
I.	Matière	0,209
	Eau	0,079
	Acide carbonique	0,376
II.	Matière	0,319
	Bromure d'argent	0,349

Digitized by Google

Ce qui correspond à la composition centésimale :

	I.	II.	Calculé pour C^7H^7Br.
H.....	4,20	»	4,09
C.....	49,06	»	49,12
Br.....	»	46,53	46,78

Ce corps est donc bien un bromotoluène, ou plus exactement, comme l'a montré l'oxydation, un mélange de plusieurs bromotoluènes, parmi lesquels se rencontre le dérivé para.

A cet effet, on a chauffé au réfrigérant ascendant 10^{gr} de bromotoluène avec 25^{gr} d'acide nitrique étendu de 125^{gr} d'eau. Le mélange des acides obtenus a été recueilli sur un filtre et lavé avec un peu d'eau tiède. Il est resté sur le filtre une substance blanche, insoluble dans l'eau, qui se sublime facilement et se présente alors sous la forme de lamelles nacrées, fusibles à 251°-252°. Cet acide, insoluble dans l'eau, a été dissous dans une lessive étendue de potasse et la liqueur, neutralisée par l'acide nitrique, a été précipitée par l'azotate d'argent. Ce sel d'argent a donné par calcination un mélange de bromure d'argent et d'argent métallique, qu'on a transformé entièrement en bromure. Cette analyse a fourni les résultats suivants :

Matière.....	$0^{gr},419$
Bromure d'argent.....	$0^{gr},255$

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4BrCO^2Ag$.
Ag.....	34,96	35,07

L'acide ainsi isolé est donc bien l'acide parabromobenzoïque. Quant aux autres acides solubles dans l'eau, et qui fondent bien plus bas, vers 140°, je n'en ai pas opéré la séparation.

Digitized by Google

En résumé, on voit que lorsqu'on chauffe, en présence du chlorure d'aluminium, du toluène et de la naphtaline bromée, on obtient de la naphtaline et un mélange de bromotoluènes, sorte de double décomposition qu'on peut représenter par la formule

$$C^{10}H^7Br + C^7H^8 = C^{10}H^8 + C^7H^7Br.$$

Il est assez difficile d'expliquer d'une manière satisfaisante le mécanisme des décompositions ou des transpositions moléculaires réalisées à l'aide du chlorure d'aluminium, les faits analogues à ceux que je viens de signaler étant encore bien peu nombreux.

On peut toutefois faire l'une ou l'autre des deux hypothèses suivantes :

1° On peut supposer d'abord que, dans tous les cas, l'action du chlorure d'aluminium s'exerce toujours sur un des atomes d'hydrogène du noyau aromatique, ainsi que cela a lieu dans le cas des substitutions régulières. D'après cela, si l'on fait réagir le bromure d'aluminium, par exemple, sur la naphtaline bromée α, la réaction qui donne naissance au composé organométallique devra être formulée de la manière suivante :

$$C^{10}H^6\begin{cases}Br\,(\alpha)\\H\,(\beta)\end{cases} + Al^2Br^6 = C^{10}H^6\begin{cases}Br\\Al^2Br^6\end{cases} + HBr.$$

Pour expliquer dans cette hypothèse la transposition moléculaire du brome, il faut admettre que le composé organométallique se décompose à son tour, en réagissant pour ainsi dire sur lui-même,

$$C^{10}H^6\begin{cases}Br\\Al^2Br^5\end{cases} = (C^{10}H^6)'' + Al^2Br^6,$$

et que le radical diatomique $(C^{10}H^6)''$ refixe les éléments

Digitized by Google

de l'acide bromhydrique pour donner de nouveau du bromure de naphtyle

$$(C^{10}H^6)'' + HBr = C^{10}H^6 \begin{cases} H\,(\alpha) \\ Br\,(\beta) \end{cases}.$$

Mais ce mécanisme, qui semble peu rationnel, rend d'ailleurs difficilement compte de certaines transpositions et en particulier du double échange de brome et d'hydrogène que nous avons signalé entre le bromure de naphtyle et le toluène.

2° On peut admettre au contraire que l'action du chlorure d'aluminium puisse dans certains cas porter, non plus sur un des atomes d'hydrogène, mais bien sur un élément halogène déjà substitué dans le noyau aromatique. D'après cela, dans le cas de la naphtaline bromée, on aura comme première réaction :

$$(1) \qquad C^{10}H^6 \begin{cases} Br\,(\alpha) \\ H\ \ (\beta) \end{cases} + Al^2Cl^6 = C^{10}H^6 \begin{cases} Al^2Cl^5 \\ H \end{cases} + BrCl.$$

Le chlorure de brome ainsi formé agira sur le composé organométallique comme agent de bromuration :

$$(2) \qquad C^{10}H^6 \begin{cases} Al^2Cl^5 \\ H \end{cases} + BrCl = C^{10}H^6 \begin{cases} Al^2Cl^5 \\ Br\,(\beta) \end{cases} + HCl.$$

Il faut enfin que le nouveau composé organométallique bromé entre lui-même en réaction avec les éléments de l'acide chlorhydrique, de telle sorte que l'on ait finalement

$$(3) \qquad C^{10}H^6 \begin{cases} Al^2Cl^5 \\ Br \end{cases} + HCl = C^{10}H^6 \begin{cases} H \\ Br\,(\beta) \end{cases} + Al^2Cl^6.$$

On voit que la théorie que nous venons de formuler repose sur deux hypothèses, à savoir :

1° Que l'action du chlorure d'aluminium peut, dans certains cas, s'exercer sur un élément halogène déjà substitué dans le noyau aromatique;

Digitized by Google

2° Que les éléments de l'acide chlorhydrique peuvent réagir sur le composé organométallique formé.

Ces deux hypothèses paraîtront peut-être hasardées; aussi ne proposerons-nous l'explication précédente qu'avec une certaine réserve. Nous ferons remarquer toutefois que cette théorie permet de se rendre compte des différentes réactions que nous avons signalées.

C'est ainsi, par exemple, que le mécanisme du double échange qui s'établit entre la naphtaline bromée et le toluène peut être représenté par la série des réactions

$$\begin{cases} C^{10}H^7Br + Al^2Cl^6 = C^{10}H^7Al^2Cl^5 + BrCl, \\ C^7H^8 + BrCl = C^7H^7Br + HCl, \\ C^{10}H^7Al^2Cl^5 + HCl = C^{10}H^8 + Al^2Cl^6. \end{cases}$$

D'une manière analogue, la transformation de la naphtaline en dinaphtyle avec formation de produits plus hydrogénés peut être représentée par les deux formules

$$\begin{cases} 2C^{10}H^8 + 2Al^2Cl^6 = 2C^{10}H^7 - Al^2Cl^5 + 2HCl, \\ 2C^{10}H^7 - Al^2Cl^5 + 2HCl = C^{10}H^7 - C^{10}H^7 + 2Al^2Cl^6 + H^2. \end{cases}$$

CONCLUSIONS.

I. En résumé, les expériences que je viens de présenter montrent que la méthode au chlorure d'aluminium peut être employée avec succès pour la préparation des homologues de la naphtaline, les rendements étant en général assez avantageux et variant, suivant les cas, des 40 aux 75 pour 100 des rendements théoriques.

II. Il faut cependant remarquer que les substitutions s'effectuent toujours plus lentement et plus difficilement avec la naphtaline qu'avec la benzine.

Aussi, quand on opère à basse température, c'est-à-dire avec un chlorure ou un bromure gras à point d'ébullition peu élevé, les rendements sont-ils à peu près nuls. C'est ce qui arrive avec le chlorure, le bromure et même

Digitized by Google

l'iodure de méthyle. Au contraire, avec un chlorure ou un bromure à point d'ébullition élevé, les rendements deviennent avantageux, ainsi que cela a lieu pour la propyle et l'amylnaphtaline.

Il en est de même pour la préparation des acétones : on a vu que ni le chlorure, ni le bromure d'acétyle n'entraient sensiblement en réaction avec la naphtaline, tandis que le chlorure phénylacétique, de constitution analogue, mais à point d'ébullition élevé, réagit au contraire sur cet hydrocarbure.

III. On ne doit pas oublier non plus que la naphtaline et ses dérivés sont décomposés bien plus facilement par le chlorure d'aluminium que les corps de la série benzénique, et que, par suite, aux produits de réaction sont toujours mélangés des produits de décomposition, souvent en proportion assez forte.

Comme ceux-ci bouillent à partir de 300°, il semble que la méthode au chlorure d'aluminium ne puisse guère servir à la préparation des dérivés de la naphtaline plusieurs fois substitués. La séparation de ces deux sortes de composés serait en effet fort difficile et ne pourrait probablement être réalisée qu'au moyen des combinaisons picriques.

IV. Enfin la méthode au chlorure d'aluminium ne conduit pas à l'obtention de dérivés uniques, le produit qu'on recueille étant toujours un mélange de deux isomères α et β.

Seulement, quand on élève la température, qu'on augmente la quantité de chlorure d'aluminium employée dans la réaction et qu'on prolonge la durée de l'expérience, le dérivé β domine et peut même constituer la presque totalité du produit obtenu.

La position β, pour les dérivés de la naphtaline, apparaît donc comme la plus stable vis-à-vis du chlorure d'aluminium.

Digitized by Google

C'est, du reste, ce que confirment nos expériences de décomposition et de transposition relatives aux chlorure et bromure de naphtyle.

SUR LES ALLIAGES DU POTASSIUM ET DU SODIUM;

PAR M. A. JOANNIS.

Les recherches sur les alliages, surtout au point de vue des propriétés chimiques et de la composition, sont jusqu'ici peu nombreuses. On peut vraisemblablement l'attribuer à la difficulté de séparer les alliages de composition définie des mélanges de deux ou plusieurs autres. Il existe cependant une méthode qui permet, dans un grand nombre de cas de ce genre, de distinguer les combinaisons des simples mélanges : c'est la méthode thermochimique qui prend pour preuve de l'existence d'un corps comme composé défini la chaleur ou perte d'énergie qui préside à sa formation. Les amalgames du potassium et du sodium ont été étudiés à ce point de vue par M. Berthelot. C'est une étude de ce genre que j'ai entreprise pour les alliages des métaux alcalins avec les autres métaux. Les chaleurs dégagées sont parfois considérables, du même ordre que les chaleurs de combinaison des métalloïdes entre eux. Il est donc permis d'espérer que l'étude des chaleurs qui accompagnent la formation des alliages, non seulement permettra de fixer la formule de la plupart d'entre eux, mais encore jettera quelque lumière sur l'histoire des métaux.

Dans le présent Mémoire, je me bornerai à étudier les alliages formés par le potassium avec le sodium, en adoptant l'ordre suivant :

Digitized by Google

I. Appareil et méthode;

II. Détail des expériences sur les alliages;

III. Mesure de la chaleur d'oxydation du potassium et du sodium;

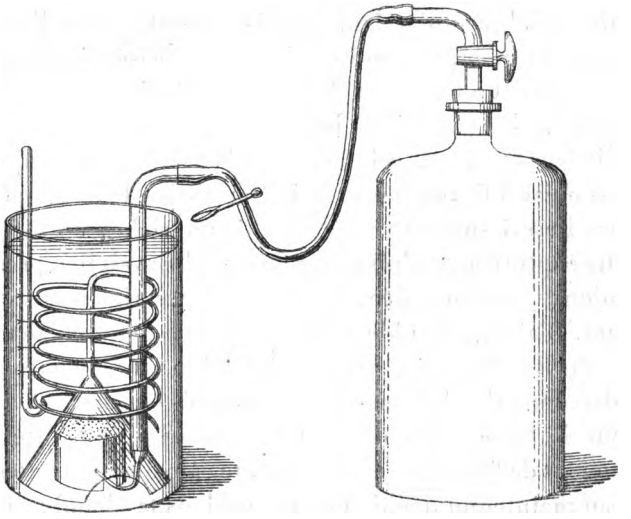
IV. Mesure de la chaleur latente de fusion de ces métaux;

V. Résultats et conclusions.

I. — Appareil et méthode.

Appareil. — Les expériences calorimétriques ont été faites au moyen du calorimètre bien connu de M. Berthelot : le vase de platine, d'une capacité de 600^{cc}, conte-

Fig. 1.



nait pendant les expériences 575^{cc} d'eau. Un appareil en verre (*fig.* 1), composé d'un entonnoir de verre surmonté d'un serpentin, y était immergé; les spires du serpentin montaient vers la partie supérieure, puis le tube qui le

Digitized by Google

formait était recourbé à angle droit et venait s'ouvrir par une pointe peu effilée (1^{mmq} de section environ) à un niveau voisin du milieu de l'entonnoir. Cette partie était attachée à un tube de verre sortant de l'eau du calorimètre, et que l'on saisissait dans une pince ; c'est par ce moyen que le serpentin et l'entonnoir étaient maintenus fixes. Sous ce dernier un petit cylindre en verre, ouvert à ses extrémités et échancré parallèlement aux génératrices du cylindre, était muni à sa partie supérieure d'une lame de platine percée de petits trous. C'est à l'intérieur de ce petit cylindre que l'alliage liquide pouvait être introduit, au sein même de l'eau, au moyen d'un tube convenablement recourbé qui passait par deux échancrures pratiquées dans le cylindre et dans l'entonnoir. Grâce à la lame de platine, dont nous avons parlé plus haut, le globule de l'alliage n'arrivait jamais en contact avec l'entonnoir et celui-ci, par suite, n'était pas brisé ; il restait le plus souvent au contact du platine, l'hydrogène se dégageant par les trous de la lame ; s'il venait à rencontrer le cylindre de verre, celui-ci se brisait presque toujours, sans nuire à l'expérience, et il était facile de le remplacer pour l'essai suivant ; avec les alliages riches en sodium, cette rupture se produisait rarement ; elle avait lieu presque toujours, au contraire, avec les alliages riches en potassium. L'alliage liquide ayant été préparé en fondant sous le pétrole des poids convenables des deux métaux, on l'abandonnait à lui-même, pendant trois ou quatre heures, pour le laisser revenir à la température ambiante. Au moment de faire une expérience, le calorimètre contenant l'eau maintenue depuis longtemps dans la chambre calorimétrique, on introduisait l'appareil en verre dans lequel on avait fait circuler pendant quelque temps un courant d'hydrogène pour en expulser la majeure partie de l'air, afin d'éviter une explosion au moment de l'introduction de l'alliage. L'eau montait alors dans l'entonnoir à peu près

Digitized by Google

au niveau de la pointe qui terminait le serpentin, à quelques millimètres près, à cause de la capillarité. Cette pointe était à une hauteur telle, que le petit cylindre de verre et la lame de platine étaient totalement plongés dans l'eau.

Au moment où l'alliage était introduit, l'hydrogène, provenant de la décomposition de l'eau, traversait la lame de platine, parcourait tout le serpentin, qui avait plus d'un mètre de long et était en verre mince afin de permettre plus facilement les échanges de température entre les gaz et l'eau du calorimètre, puis il traversait l'eau du calorimètre sous] forme de petites bulles qui achevaient de prendre la température de l'eau. Pour régler le dégagement de l'hydrogène de façon que celui-ci s'échappe bulle à bulle, il est nécessaire d'introduire peu à peu et régulièrement l'alliage, ce qui est assez facile à cause de son état liquide. On introduisait par aspiration dans le tube recourbé un peu de pétrole, puis la quantité d'alliage jugée nécessaire pour avoir un dégagement de chaleur suffisant, puis on aspirait encore une petite couche de pétrole; le tube de caoutchouc dont le tube de verre était muni à sa partie supérieure était alors fermé à l'aide d'une pince et l'on plongeait le tube de verre dans l'eau du calorimètre en engageant la pointe fine qui le terminait à travers les échancrures de l'entonnoir et du cylindre de verre. On pouvait alors le laisser séjourner aussi longtemps qu'il était nécessaire dans l'eau du calorimètre pour lui laisser prendre la température d'équilibre. La pointe qui termine le tube recourbé ne doit être ni trop grosse, pour ne pas laisser passer trop d'alliage à la fois, ni trop fine, car alors elle s'obstrue facilement par la formation de soude caustique qui, bien que très soluble dans l'eau, met souvent plusieurs minutes avant de disparaître, ce qui augmente inutilement la durée de l'expérience et, par suite, les corrections et les causes

Digitized by Google

d'incertitude. Un tube de 6^{mm} à 8^{mm} de diamètre, en verre mince, effilé sur une longueur de quelques centimètres, de façon à présenter dans cette partie une section de 1^{mm} de diamètre, se prête bien à ces expériences.

Le tube contenant l'alliage entre deux couches de pétrole étant fixé sur un support, qui le maintient dans la position convenable, on relie le caoutchouc dont il est muni à un flacon en verre d'un litre de capacité, fermé par un bouchon muni d'un robinet dans lequel on a comprimé de l'air ; la pression que l'on peut développer en soufflant avec la bouche est suffisante pour ces expériences. Lorsque le thermomètre calorimétrique indique que l'équilibre de température est établi entre les diverses parties de l'appareil, ou que du moins la variation de température est faible et régulière, on ouvre le robinet du flacon à air comprimé et l'on desserre peu à peu la pince qui serre le caoutchouc ; la pression de l'air se transmet au pétrole, qui chasse devant lui l'alliage ; celui-ci arrive au contact de l'eau avec une vitesse que l'on peut modérer à volonté. Lorsque tout l'alliage a été employé, on remue l'eau avec le thermomètre et même avec le petit appareil de verre qui constitue un très bon agitateur. Lorsque la marche du thermomètre était devenue régulière et que l'on avait les données pour calculer le refroidissement, on mettait fin à l'expérience. On prenait alors une fraction déterminée, 300^{cc} par exemple, du liquide contenu dans le calorimètre, et l'on y dosait l'alcali au moyen d'acide sulfurique titré, en prenant l'hélianthine comme réactif indicateur.

L'action de l'acide carbonique de l'air sur la potasse pendant la durée de l'expérience n'avait aucune influence sensible. On avait, par ce moyen, la quantité de métal alcalin employé dans l'expérience. Chaque détermination durait environ vingt-cinq minutes ; dix minutes étaient consacrées au début à l'observation du réchauffement ou

Digitized by Google

du refroidissement du thermomètre pour établir la correction initiale; elle était toujours très faible, quelquefois nulle, inférieure dans toutes les expériences à 0,005 de degré; puis venait l'expérience proprement dite; le dégagement de l'hydrogène durait environ deux minutes; pendant ce temps, la température montait rapidement; elle continuait encore à s'élever trois ou quatre minutes après la cessation de la réaction, puis elle diminuait régulièrement, et l'observation du refroidissement, pendant une dizaine de minutes, permettait de calculer la correction finale; celle-ci n'a jamais dépassé, dans nos expériences, 0°,01.

II. — Détail des expériences.

Voici le résultat d'une expérience :

1° Valeur en eau de l'appareil :

	Valeur en eau.
Entonnoir et serpentin en verre, poids 71^{gr},3	13,62
Cylindre de verre fendu	1,24
Grille de platine	0,06
Calorimètre	2,82
Tube effilé amenant l'alliage	0,71
Thermomètre n° 8248 réservoir	0,35
» mercure	0,93
» tige immergée	0,55
Huile de pétrole, 2^{cc}	0,80
Eau mise, 575^{cc}	575,00
Valeur en eau de tout l'appareil	596,08

2° Composition de l'alliage : Na^2K.

3° Expérience calorimétrique.

Temps.	Températures.
0	10°,085
1	085
2	090

Digitized by Google

Temps.	Températures.
3.....	092
4.....	095
5.....	095
6.....	L'expérience commence.
7.....	»
8.....	»
9.....	Fin
10.....	de l'expérience.
11.....	11°,735
12.....	»
13.....	11°,805
14.....	805
15.....	800
16.....	790
17.....	»
18.....	»
19.....	»
20.....	775

4° Dosage alcalimétrique.

300^{cc} de l'eau du calorimètre sont neutralisés par 24^{cc},4 d'acide sulfurique à un demi-équivalent par litre. La quantité totale d'alcali formé vaut donc en équivalent

$$\frac{575}{300} \times 24,4 \times \frac{1}{2000} = 0^{éq},23386.$$

5° Calcul de la quantité de chaleur dégagée.

Corrections. — L'augmentation de température a été de 0°,010 en cinq minutes ; il y a donc par minute une correction de — 0°,002. A la fin de l'expérience, depuis la quinzième jusqu'à la vingtième minute, la température descend de 11°,800 à 11°,775, soit de 0°,025 en cinq minutes. La correction finale est donc de + 0°,005 par minute. Pour calculer le refroidissement, nous admettrons que de la sixième à la onzième minute la température varie proportionnellement au temps, de façon que la correction est la moyenne entre les corrections initiales et finales, soit + 0,0015 par minute, ce qui, pour cinq

Digitized by Google

minutes, donne + 0,0075 ; puis de la onzième minute à la quatorzième, à partir de laquelle le refroidissement est régulier, nous appliquerons la correction finale, la température étant, en effet, très voisine de la température finale, Cela fait une nouvelle correction de + 0,015, soit en tout + 0,0225.

Température finale.....	11°,805
» initiale.....	10,095
	1,710
Correction.....	+ 0,0225
Élévation de température corrigée...	1,7325

En multipliant cette élévation de température par la valeur en eau de tout ce qui s'est échauffé, soit 596,1, on obtiendra le nombre de calories développées par la réaction. Ce produit est de $1032^{cal},74$. Cette quantité de chaleur est relative à une fraction d'équivalent, représentée par 0,23386. Pour la rapporter à $1^{éq}$, il suffit de diviser le premier nombre par le second, ce qui donne 44167^{cal} ou $44^{Cal},17$.

Pour calculer, d'après ce nombre et les chaleurs d'oxydation du potassium et du sodium, la chaleur de formation de cet alliage, on peut opérer de la façon suivante : il faut d'abord remarquer que l'hydrogène qui s'échappe est saturé de vapeur d'eau, à la température du calorimètre ; il faut donc ajouter au nombre trouvé précédemment la chaleur absorbée par la volatilisation de l'eau ; quant à la chaleur emportée par l'hydrogène, on peut la négliger.

Calculons pour $1^{éq}$: $1^{éq}$ de métal alcalin met en liberté $11^{lit},160$ d'hydrogène à la température 0° et sous la pression 760^{mm}. A la température de 11°,8, la tension maxima de la vapeur d'eau est $10^{mm},3$. Le volume de gaz sorti du serpentin sera donc

$$11,160 \times \frac{760,0}{749,7} \times \left(1 + \frac{11,8}{273}\right)$$

Digitized by Google

et le poids de vapeur d'eau contenue dans ce volume sera

$$11,140 \times \frac{760,0}{769,7} \times \left(1 + \frac{11,8}{273}\right) \times 0,622 \times \frac{10,3}{760} \times \frac{1}{1 + \frac{11,8}{273}}$$

ou

$$11,16 \times 0,622 \times \frac{10,3}{749,7} = 0,095.$$

La chaleur absorbée dans la volatilisation de $0^{gr},095$ est de $0^{Cal},05$. C'est une quantité sensiblement négligeable. Établissons maintenant les deux cycles qui nous permettront de trouver la chaleur de formation de l'alliage Na^2K, que nous venons de prendre déjà pour exemple. Nous adopterons, au lieu du nombre $44^{Cal},17$ ($44^{Cal},22$ avec la correction précédente) qui vient d'être trouvé pour l'action de cet alliage sur l'eau le nombre $44^{Cal},50$, moyenne de trois expériences; la correction $+0,05$, due à la vaporisation, a été faite.

État initial..... 2Na sol., K sol., 3HO liq.
État final..... 2NaO diss., KO diss, 3H.

Premier cycle.

2Na sol. + 2HO liq.	= 2NaO diss. + 2H.....	85,18
K sol. + HO liq.	= KO diss. + H.....	45,39
2NaO diss. + KO diss.	= 2Na diss., KO diss.....	0,00
		130,57

Deuxième cycle.

2Na sol. + K sol.	= Na^2K liq.....	x
Na^2K liq. + 3HO liq.	= 2NaO diss., KO diss. + 3H.	$3 \times 44,50$
		$x + 133,50$

$$x + 133,50 = 130,57,$$
$$x = -2,93.$$

Voici les détails des diverses expériences que j'ai faites sur des mélanges des deux métaux alcalins correspondant aux proportions Na^2K, NaK, NaK^2, NaK^3 :

Digitized by Google

I. — Alliage Na^2K.

Expérience n° 1.

Valeur en eau de l'appareil	22,00
Eau mise	575,00
Valeur totale en eau	597,00
Élévation de température observée	1°,650
Correction	+0°,028
Élévation de température corrigée	1°,678
Solution acide neutralisant 300^{cc} (1)	23^{cc},30
Nombre trouvé	44^{Cal},86

Expérience n° 2.

Valeur en eau de l'appareil	20,80
Eau mise	575,00
Valeur totale en eau	595,80
Élévation de température observée	1°,710
Correction	+0°,022
Élévation de la température corrigée.	1°,732
Solution acide neutralisant 300^{cc}	24,35
Nombre trouvé	44,22

Expérience n° 3.

Valeur en eau de l'appareil (2)	20,75
Eau mise	575,00
Valeur totale en eau	595,76
Élévation de température observée	1°,677
Correction	+0°,020
Élévation de température corrigée	1°,697

(1) Cette solution acide contenait exactement un demi-équivalent d'acide par litre; le virage était apprécié au moyen de l'hélianthine.

(2) L'appareil employé dans cette expérience était le même que dans la précédente, mais le pétrole mis était en quantité un peu moins grande, d'où la différence de 0,02.

Digitized by Google

Solution acide neutralisant 300^{cc}	23^{cc},75
Nombre trouvé	44,42

II. — Alliage NaK.

Expérience n° 4.

Valeur en eau de l'appareil	18,9
Eau mise	575,0
Valeur totale en eau	593,9
Élévation de température observée	1°,420
Correction	0°,008
Élévation de température corrigée	1°,428
Solution acide neutralisant 300^{cc}	20^{cc},05
Nombre trouvé	44,14

Expérience n° 5.

Valeur en eau de l'appareil (1)	18,8
Eau mise	575,0
Valeur totale en eau	593,8
Élévation de température observée	2°,422
Correction	+0°,085
Élévation de température corrigée	2°,507
Solution acide neutralisant 300^{cc}	35^{cc},25
Nombre trouvé	44,07

Expérience n° 6.

Valeur en eau de l'appareil	19,0
Eau mise	575,0
Valeur totale en eau	594,0
Élévation de température observée	0°,855
Correction	0°,000
Élévation de température corrigée	0°,855
Solution acide neutralisant 300^{cc}	12^{cc},05
Nombre trouvé	43,98

(1) Même remarque que la précédente.

Digitized by Google

III. — Alliage NaK^2.

Expérience n° 7.

Valeur en eau de l'appareil	13,42
Eau mise	575,00
Valeur totale en eau	588,42
Élévation de température observée	1°,677
Correction	+0°,020
Élévation de température corrigée	1°,697
Solution acide neutralisant 300^{cc}	23^{cc},75
Nombre trouvé	43,87

Expérience n° 8.

Valeur en eau de l'appareil	13,40
Eau mise	575,00
Valeur totale en eau	588,40
Élévation de température observée	1°,045
Correction	0°,006
Élévation de température corrigée	1°,051
Solution acide neutralisant 300^{cc}	14^{cc},75
Nombre trouvé	43,75

IV. — Alliage K^3Na.

Expérience n° 9.

Valeur en eau de l'appareil	13,38
Eau mise	575,00
Valeur totale en eau	587,38
Élévation de température observée	1°,157
Correction	+0°,005
Élévation de température corrigée	1°,162
Solution acide neutralisant 300^{cc}	16^{cc},05
Nombre trouvé	44,37

Digitized by Google

Expérience n° 10.

Valeur en eau de l'appareil.....	13,42
Eau mise.....	575,00
Valeur totale en eau.....	588,42
Élévation de température observée.....	1°,172
Correction.....	+0°,015
Élévation de température corrigée...	1°,187
Solution acide neutralisant 300^{cc}.....	16^{cc},40
Nombre trouvé.....	44,44

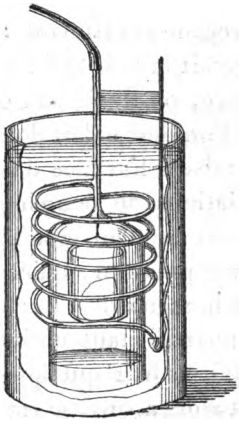
III. — Mesure de la chaleur d'oxydation du potassium et du sodium.

La chaleur dégagée par l'oxydation de ces métaux et la dissolution dans une grande quantité d'eau de l'oxyde formé a été déterminée par M. Thomsen. J'ai été amené à reprendre cette étude. Pour éviter autant que possible les causes d'erreur, j'ai cherché comment on pouvait atténuer la violence de la réaction de façon à la rendre mesurable avec précision, et j'ai été amené, comme lui, après un certain nombre d'essais, à renfermer le potassium ou le sodium dans une sorte de petite cage. Mais, au lieu de la plonger directement dans l'eau du calorimètre, je la maintenais à l'intérieur d'une petite cloche pleine d'hydrogène et munie à sa partie supérieure d'un tube droit sur lequel venait se souder un serpentin long d'au moins 1^{m}. L'extrémité un peu effilée de ce serpentin se terminait à peu près vers le milieu de la cloche (*fig.* 2). Une tige mince de verre supportait une petite capsule contenant un peu de mercure dans lequel on faisait plonger l'extrémité du serpentin quand on voulait la fermer. La cage dans laquelle on plaçait le potassium se composait d'un petit cylindre de verre de 15^{mm} de dia-

Digitized by Google

mètre environ et d'une hauteur de 20^{mm}, fermé à ses extrémités par deux lames de platine percées de trous. Ces lames étaient maintenues contre le cylindre de verre au moyen d'un fil de laiton qui se prolongeait au-dessus et pouvait s'engager dans le tube droit qui surmontait la cloche. Sa longueur était telle qu'il dépassait ce tube de quelques centimètres, de telle sorte qu'en le pliant légèrement à sa

Fig. 2.



sortie du tube, il était maintenu facilement à telle hauteur qu'il était nécessaire. Au tube de verre était adapté un caoutchouc par lequel on pouvait faire arriver un courant d'hydrogène sec. Pour faire une expérience, on introduisait dans la cage un fragment du métal alcalin, en soulevant un peu la lame de platine supérieure, on l'abaissait ensuite. Cette opération pouvait se faire, soit dans l'air en opérant le plus rapidement possible, soit sous l'huile de naphte en fondant le métal alcalin, l'aspirant dans un tube pendant qu'il était liquide et le refoulant ensuite dans la petite cage placée elle-même dans le pétrole. On avait ainsi un métal aussi exempt que possible d'oxyde. On fai-

Digitized by Google

sait alors passer pendant quelque temps un courant d'hydrogène sec à travers le serpentin et la cloche, celle-ci recouvrant le petit vase où se trouvait immergée la cage contenant le potassium. On soulevait alors cette cage par sa tige de laiton jusqu'à toucher le haut de la cloche, et l'on avait ainsi amené le métal alcalin au sein d'une atmosphère d'hydrogène sans qu'il se fût trouvé un moment en contact avec l'air. Nous avons opéré de cette façon et dans l'air sec, et obtenu des résultats très concordants.

Ceci fait, l'hydrogène continuant toujours à parcourir la cloche, on plongeait la pointe du serpentin dans le petit godet de mercure, on fixait à la cloche la petite tige qui le soutenait et l'on descendait doucement le tout dans l'eau qui avait été mise à l'avance dans le calorimètre, de façon que ses variations de température fussent à peu près nulles. L'appareil fournissant l'hydrogène était capable de vaincre une pression supérieure à celle qui était représentée par la hauteur de l'eau dans le calorimètre, de sorte que, l'appareil étant entièrement plongé dans l'eau, on pouvait faire sortir quelques bulles par le bas de la cloche. On était alors assuré que la cloche était remplie d'hydrogène. On fixait ensuite à un support le tube droit de la cloche et l'on fermait avec une pince le tuyau de caoutchouc amenant l'hydrogène. Tout étant ainsi prêt pour l'expérience, on observait la marche de la température pendant quelques minutes. Pour mettre en train l'expérience, on baissait la petite cage de façon que sa partie inférieure fût plus basse que l'ouverture du serpentin sans toucher l'eau cependant. On abaissait ensuite la tige soutenant la petite coupe de mercure, une partie de l'hydrogène s'échappait par le serpentin, l'eau montait dans la cloche, touchait le métal alcalin ; la réaction commençait, aussitôt le niveau de l'eau baissait dans la cloche, parce que l'hydrogène ne s'échappait que bulle à bulle par l'ex-

Digitized by Google

trémité du serpentin ; peu à peu cependant l'eau remontait, touchait de nouveau le métal, etc. Les mêmes phénomènes se produisaient à trois ou quatre reprises, puis tout semblait terminé. On immergeait alors complètement la cage dans l'eau pour oxyder les petites parcelles du métal alcalin projetées sur les parois supérieures de cette cage. On agitait l'eau au moyen du thermomètre et du petit appareil, la température atteignait bientôt un maximum, puis baissait régulièrement. Le petit cylindre de verre était presque toujours fendu, surtout avec le potassium; il était facile de le remplacer à chaque nouvelle expérience.

M. Thomsen, dans ses expériences, se contentait de plonger dans l'eau du calorimètre la petite cage contenant le métal alcalin; l'hydrogène se dégageait sans prendre aussi bien la température de l'eau. Cette cause d'erreur est petite par elle-même ; mais le gaz qui s'échappe étant vraisemblablement saturé de vapeur d'eau, il est nécessaire de faire une correction à cause de la chaleur latente de volatilisation et elle est incertaine si la température du gaz qui se dégage est mal connue. Malgré ces circonstances défavorables, M. Thomsen est arrivé à des nombres plus élevés que les miens; j'ai pensé que les divergences observées pouvaient tenir à la pureté des métaux alcalins employés. J'ai donc analysé le potassium et le sodium qui m'ont servi, et j'ai trouvé que le sodium était très pur; il contenait des traces de fer et de cuivre absolument négligeables et $\frac{1}{1000}$ environ de potassium. D'autre part, le potassium employé était assez pur; il contenait des traces de fer et $\frac{1}{100}$ environ de sodium. Je crois que l'on ne saurait attribuer maintenant, d'après les nombres que j'ai obtenus pour les alliages alcalins, les divergences observées à ces impuretés si minimes. Mais il est d'autres impuretés des métaux alcalins que l'analyse ordinaire ne met pas en évidence : ce sont les combinaisons du potassium avec les gaz qui se dégagent lors de sa préparation, avec l'oxyde

Digitized by Google

de carbone en particulier. On doit remarquer que ces combinaisons sont explosives, c'est-à-dire qu'elles se décomposent avec dégagement de chaleur; il en résulte que, si les métaux alcalins en contiennent, on doit trouver, dans leur action sur l'eau, non seulement la chaleur d'oxydation du métal, mais encore la chaleur de décomposition de ces corps; on doit donc trouver dans ce cas un nombre trop fort. J'ai tenu à m'assurer que le sodium et le potassium qui m'avaient servi ne contenaient que des quantités insensibles de ces combinaisons. Pour cela, j'ai analysé le gaz hydrogène provenant de la décomposition de l'eau par les métaux alcalins employés, en y recherchant la présence de composés carburés (oxyde de carbone, acétylène ou autres carbures d'hydrogène). Pour que l'analyse soit exacte, il est nécessaire d'employer une méthode toute spéciale, car l'hydrogène analysé était presque pur et contenait moins d'un centième de carbure d'hydrogène. Avec un pareil gaz la méthode eudiométrique ordinaire ne donne que des résultats incertains, comme je m'en suis assuré directement. J'ai imaginé une autre méthode qui m'a permis de déterminer très exactement les impuretés de l'hydrogène. Cette méthode, qui sera l'objet d'un Mémoire détaillé dans ces *Annales*, m'a permis d'éliminer tout l'hydrogène, sans détruire les carbures, ni l'oxyde de carbone, ou du moins en transformant ce dernier gaz en acide carbonique. Il est alors facile d'analyser, par les méthodes eudiométriques ordinaires, le résidu fourni par l'hydrogène. Le résidu brûlé a donné peu d'acide carbonique, moins d'un centième du volume de l'hydrogène initial : ce qui donne, pour la quantité d'acétylène qui peut être contenue dans le gaz, moins d'un demi-centième et, si tout le carbone est à l'état d'oxyde de carbone, moins d'un centième d'oxyde de carbone.

Voici maintenant les résultats obtenus avec le potassium et le sodium :

Digitized by Google

Potassium.

Le potassium employé contenait 1 pour 100 de sodium, des traces de fer et de cuivre; l'hydrogène qu'il donnait par la décomposition de l'eau contenait moins de $\frac{1}{2}$ centième de vapeur de carbone, combinée à de l'hydrogène ou à de l'oxygène. Son point de fusion était de 58° (Bunsen, 62°,5; Quincke 58°). Cette différence paraît tenir à l'existence d'un état pâteux se manifestant entre 58° et 62°.

Expérience n° 11.

Valeur en eau de l'appareil	16,63
Eau mise	575,00
Valeur totale en eau	591,63
Élévation de température observée	0,773
Correction	+0,027
Élévation de température corrigée	0,800
Solution acide neutralisant 300^{cc}	10,95
Nombre trouvé	45,10

Expérience n° 12.

Valeur en eau de l'appareil	16,63
Eau mise	575,00
Valeur totale en eau	591,63
Élévation de température observée	0,848
Correction	0,013
Élévation de température corrigée	0,861
Solution acide neutralisant 300^{cc}	11,80
Nombre trouvé	45,04

Expérience n° 13.

Valeur en eau de l'appareil	16,63
Eau mise	575,00
Valeur totale en eau	591,63

Digitized by Google

Élévation de température observée	1,005
Correction.....	0,027
Élévation de température corrigée...	1,032
Solution acide neutralisant 300^{cc}.....	13,95
Nombre trouvé.....	45,67

Expérience n° 14.

Valeur en eau de l'appareil (autre appareil).	21,13
Eau mise.....	575,00
Valeur totale en eau.....	596,13
Élévation de température observée	1,233
Correction.....	+0,016
Élévation de température calculée...	1,249
Solution acide neutralisant 300^{cc}.....	17,05
Nombre trouvé.....	45,57

Expérience n° 15.

Valeur en eau de l'appareil.....	21,13
Eau mise.....	525,00
Valeur totale en eau.....	546,13
Élévation de température observée	1,373
Correction.....	+0,022
Élévation de température corrigée...	1,395
Solution acide neutralisant 300^{cc}.....	19,25
Nombre trouvé.....	45,23

Sodium.

Le sodium employé contenait des traces de potassium et de fer ; l'hydrogène qu'il donnait par la décomposition de l'eau contenait un peu moins de gaz carburés que celui qui provenait du potassium ; son point de fusion a été trouvé de 96°,5 (Bunsen, 95°,6 ; Regnault, 97°,6).

Digitized by Google

Expérience n° 16.

Valeur en eau de l'appareil	21,13
Eau mise	575,00
Valeur totale en eau	596,13
Élévation de température observée	1,429
Correction	0,039
Élévation de température corrigée	1,468
Solution acide neutralisant 300^{cc}	21,52
Nombre trouvé	42,43

Expérience n° 17.

Valeur en eau de l'appareil	21,13
Eau mise	575,00
Valeur totale en eau	596,13
Élévation de température observée	1,995
Correction	0,050
Élévation de température corrigée	2,045
Solution acide neutralisant 300^{cc}	29,70
Nombre trouvé	42,83

Expérience n° 18.

Valeur en eau de l'appareil	21,13
Eau mise	575,00
Valeur totale en eau	596,13
Élévation de température observée	1,550
Correction	0,035
Élévation de température corrigée	1,585
Solution acide neutralisant 300^{cc}	23,75
Nombre trouvé	41,52

Expérience n° 19.

Valeur en eau de l'appareil	21,13
Eau mise	575,00
Valeur totale en eau	596,13

Digitized by Google

Élévation de température observée.....	2,063
Correction.....	0,055
Élévation de température corrigée...	2,118
Solution acide neutralisant 300^{cc}.....	31,10
Nombre trouvé.....	42,37

Les nombres précédents doivent être augmentés de 0^{cc},05 par suite de la correction due à la vapeur d'eau.

Ces nombres conduisent aux résultats suivants pour les chaleurs d'oxydation des deux métaux alcalins :

K solide + O = KO dissous dégage.....	79,9
Na solide + O = Na O dissous »	77,1

(M. Thomsen avait trouvé 82,3 et 77,6.)

IV. — Chaleurs latentes de fusion du potassium et du sodium.

Il était nécessaire de déterminer ces nombres, afin de pouvoir calculer la chaleur de formation des alliages, non seulement en prenant le potassium et le sodium solides, mais aussi en les prenant liquides comme l'alliage qu'ils forment; on avait ainsi des états finaux plus comparables aux états initiaux. Pour faire ces déterminations, le métal était placé dans un tube de verre portant une attache en laiton, on y plaçait 5^{cc} de pétrole et on laissait le tout à l'étuve durant un temps toujours le même, 20 minutes par exemple, pour que la perte par évaporation du pétrole fût constante; pour la rendre d'ailleurs assez faible, on avait eu soin, au préalable, de débarrasser le pétrole de tous les carbures bouillant au-dessous de 200°; un thermomètre plongeait dans le métal alcalin fondu. On immergeait le tube de verre dans le pétrole contenu dans le calorimètre à un moment où l'on notait exactement la température; puis on agitait et l'on pouvait retirer le thermomètre du milieu du métal alcalin solidifié pour

Digitized by Google

rendre l'agitation plus commode. Comme les mesures se faisaient en prenant pour liquide calorimétrique une huile de pétrole déterminée, il était nécessaire de rechercher sa chaleur spécifique, ainsi que sa densité, parce qu'on mesurait son volume, au lieu de prendre son poids. Il était nécessaire aussi d'opérer en partant de températures initiales différentes pour pouvoir introduire dans les calculs la chaleur spécifique des métaux fondus. Une expérience préalable permettait de déterminer le nombre de calories apportées par le tube de verre, le thermomètre et les 5^{cc} de pétrole restés 20 minutes à l'étuve.

Voici le détail des expériences :

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES.

Densité du pétrole : 1°.....	0,810
» 2°.....	0,812
Moyenne.....	0,811

Détermination de la chaleur spécifique du pétrole employé. — On a mis 500^{cc} de pétrole dans le calorimètre et l'on y a mis 100^{cc} d'eau à 31°,50.

Température initiale du pétrole.....	21°,070
Température de l'eau.....	31,500
Température finale corrigée.....	24,335

Chaleur spécifique trouvée, 0,512 entre 20° et 30°.

Détermination de la valeur en eau du petit tube de verre, des 5^{cc} de pétrole et du thermomètre entre 100° et la température ordinaire. — Cette détermination était nécessaire, parce que la chaleur spécifique du pétrole varie avec la température et ensuite parce qu'une certaine quantité de pétrole s'évaporait toujours pendant le séjour de 20 minutes à l'étuve chauffée. On a trouvé pour valeur en eau de ce petit appareil 4,9, au lieu de 5,2 que l'on aurait calculé en supposant l'évaporation nulle et la cha-

Digitized by Google

leur spécifique constante. Nous adopterons dans les calculs suivants le nombre 4,9.

Voici maintenant le résultat des expériences sur la chaleur latente du potassium :

Valeur en eau de 600cc de pétrole	239,24
» du petit tube avec les 500cc de pétrole.	4,90
» du thermomètre calorimétrique	2,16
» du thermomètre allant à 100°	1,38
» du calorimètre et de l'agitateur	3,13

Les données qui précèdent sont communes à toutes les déterminations de chaleurs latentes. Voici maintenant les données particulières à chaque expérience :

POTASSIUM.

Expérience n° 1.

Poids du potassium	5,02
Température de fusion	58,0
» initiale du potassium	98°,0
» » calorimètre	20,805
Température finale du calorimètre	22,832
Correction	+ 0,048
Température finale corrigée	22,880

Expérience n° 2.

Poids du potassium	5,02
Température de fusion	58,0
» initiale du potassium	96°,0
» » calorimètre	20,877
Température finale du calorimètre	22,850
Correction	0,050
Température finale corrigée	22,900

Expérience n° 3.

Poids du potassium	10,9
Température de fusion	58°
» initiale du potassium	75°

Digitized by Google

Température du calorimètre	22,960
Température finale du calorimètre.....	24,797
Correction.....	0,048
Température finale corrigée.....	24,845

Résultat.

On a fait la moyenne des deux premières expériences et l'on a combiné cette moyenne avec l'expérience n° 3 pour calculer la chaleur spécifique à l'état liquide :

0,25

et la chaleur latente de fusion. On a trouvé, pour un équivalent, $0^{Cal},614$.

SODIUM.

Expérience n° 1.

Poids du sodium.....	4,735
Température de fusion.....	96,5
» initiale du sodium.....	100°
» » calorimètre.....	20,825
Température finale du calorimètre.....	23,355
Correction.....	0,050
Température finale corrigée.....	23,405

Expérience n° 2.

Poids du sodium.....	4,735
Température de fusion.....	96,5
» initiale de sodium.....	99°
» » calorimètre.....	20,877
Température finale du calorimètre.....	23,387
Correction.....	0,045
Température finale corrigée.....	23,432

Résultats.

Chaleur spécifique à l'état liquide.....	0,21?
Chaleur latente de fusion d'un équivalent.	$0^{Cal},73$

Le premier nombre n'est déterminé que d'une façon très grossière, à cause des deux températures initiales très

Digitized by Google

voisines. Mais, comme ces températures initiales sont aussi très voisines de la température de fusion, il en résulte que cette donnée n'a que peu d'influence sur la valeur de la chaleur latente de fusion trouvée.

V. — Résultats et conclusions.

Voici le Tableau qui résume les expériences citées plus haut :

		Cal
Alliage Na^2K	44,86 ; 44,22 ; 44,42	44,50
Alliage NaK	44,14 ; 44,07 ; 43,98	44,06
Alliage NaK^2	43,87 ; 43,75	43,81
Alliage NaK^3	44,37 ; 44,44	44,40

L'alliage NaK^4, lorsqu'on essaye de le faire, se sépare en une partie solide qui est du potassium, contenant un peu de sodium, et en alliage liquide, répondant à peu près à la composition NaK^3.

		Cal
K	45,15 ; 45,09 ; 45,72 ; 45,62 ; 45,28	45,39
Na	42,48 ; 42,88 ; 41,57 ; 42,42	42,59

Chaleur latente de fusion du potassium...	0,61
» » sodium.....	0,73

Digitized by Google

Il est facile de conclure de ces nombres que

	Cal
$2Na$ sol. $+$ K sol. $= Na^2K$ liq. absorbe...	$-2,93$
Na sol. $+$ K sol. $= NaK$ liq. absorbe...	$-0,14$
Na sol. $+ 2K$ sol. $= NaK^2$ liq. dégage....	$+1,94$
Na sol. $+ 3K$ sol. $= NaK^3$ liq. dégage....	$+1,16$

ou bien

	Cal
$2Na$ liq. $+$ K liq. $= Na^2K$ liq. absorbe....	$-0,86$
Na liq. $+$ K liq. $= NaK$ liq. dégage.....	$+1,20$
Na liq. $+ 2K$ liq. $= NaK^2$ liq. dégage.....	$+3,89$
Na liq. $+ 3K$ liq. $= NaK^3$ liq. dégage.....	$+3,72$

Si nous considérons ces dernières équations, où les états physiques des composants et des composés sont les mêmes, nous trouvons que le seul alliage dont on puisse affirmer l'existence, est celui qui a pour formule NaK^2. En effet, Na^2K doit être rejeté, comme correspondant à une absorption de chaleur. Considérons maintenant NaK ; il correspond à un dégagement de chaleur : mais cela peut tenir à ce que le liquide NaK est une dissolution d'un excès de métal alcalin, Na ou K, dans un alliage NaK^2, ou Na^2K.

Voyons les quantités de chaleur correspondant à ces hypothèses :

Des équations précédentes, on tire

NaK^2 liq. $+$ Na liq. $= 2NaK$ liq. absorbe...	$-0,59$
Na^2K liq. $+$ K liq. $= 2NaK$ liq. dégage....	$+3,26$

Mais cette équation doit être éliminée, puisque nous avons remarqué que Na^2K correspondait à une chaleur de formation négative.

Considérons maintenant NaK^2 : il est formé avec un dégagement de chaleur, non seulement depuis les éléments liquides, mais aussi depuis les mélanges NaK et NaK^3 entre lesquels il est compris. On ne saurait donc le

Digitized by Google

considérer comme une dissolution de métal alcalin dans NaK ou NaK^3. On a en effet :

$$NaK \text{ liq.} + K \text{ liq.} = NaK^2 \text{ liq. dégage...} \quad 2,69$$
$$2NaK^3 \text{ liq.} + Na \text{ liq.} = 3NaK^2 \text{ liq. dégage...} \quad 3 \times 1,41$$

Considérons NaK^3 : il est formé depuis NaK^2 et le potassium liquide avec une absorption de chaleur de 0,17. Ce qui fait que l'on est amené à considérer ce liquide comme une dissolution de potassium dans l'alliage NaK^2.

$$NaK^2 \text{ liq.} + K \text{ liq.} = NaK^3 \text{ liq. absorbe....} \quad 0,17$$

Il résulte donc de ces expériences que le seul alliage défini de potassium et de sodium a pour formule NaK^2.

SUR LA CONCENTRATION DES DISSOLUTIONS PAR LA PESANTEUR;

PAR MM. GOUY ET G. CHAPERON.

1. L'expérience montre qu'une dissolution homogène, abandonnée à elle-même, à température constante, conserve sensiblement cette homogénéité. Nous nous proposons de rechercher dans quelle mesure cet énoncé est d'accord avec les principes de la Thermodynamique, en tenant compte de l'action de la pesanteur. Nous établirons que, dans ces conditions, l'état permanent d'une dissolution n'est pas l'homogénéité parfaite, mais que la densité du liquide augmente, de la surface au fond, suivant une loi déterminée; de telle sorte que la pesanteur doit détruire avec le temps l'homogénéité primitive et y substituer cet état d'équilibre. Bien que cet effet paraisse, dans la plupart des cas, trop petit pour être accessible à l'expérience, les formules ainsi établies ne sont pas moins

Digitized by Google

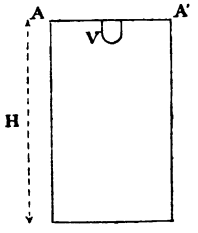
indispensables dans les calculs théoriques, où l'hypothèse de l'homogénéité parfaite et permanente peut conduire à des relations incompatibles, comme on le verra dans le Mémoire que nous consacrons à l'équilibre osmotique.

Dans ce qui va suivre, nous ne tiendrons pas compte de la compressibilité des liquides. Nous supposerons qu'un ou plusieurs corps, non volatils à la température considérée, sont dissous dans un liquide vaporisable, en excluant le cas de mélanges liquides.

Nous prendrons, dans les calculs, pour unité de force, l'unité de poids.

2. On peut démontrer par un raisonnement très simple que le principe de Carnot est en contradiction avec l'hypothèse de l'homogénéité absolue d'une dissolution pesante, à l'état permanent. Soit une dissolution parfaitement homogène placée dans un vase de hauteur H (*fig.* 1). Sup-

Fig. 1.



posons isolée temporairement du reste du liquide une très petite portion de celui-ci, de volume fini V, limitée à la surface libre AA'. Le passage par distillation du poids $d\omega$ du dissolvant de la partie isolée au reste du liquide, ou inversement, à température constante, ne met en jeu aucun travail, en négligeant les infiniment petits du second ordre.

Supposons d'abord que $d\omega$ passe de la portion isolée au reste du liquide, et que le poids spécifique de cette portion

Digitized by Google

augmente ainsi de dD, son volume diminuant de dV ; comme elle est devenue plus dense, si on la fait descendre au fond du vase, on produira un travail positif

$$H(V - dV)dD.$$

La diffusion rétablissant ensuite l'homogénéité, le cycle se trouve fermé ; il faut donc que l'on ait $dD = 0$.

Si le poids spécifique diminuait par la concentration, on ferait l'opération en sens inverse, et la conclusion serait la même. Ainsi, *il n'est pas possible que la solution soit parfaitement homogène à l'état permanent, à moins que son poids spécifique ne varie pas pour une variation infinimeut petite de sa concentration* (1).

Mais si, au contraire, la solution n'est pas homogène, et que son poids spécifique augmente graduellement à mesure qu'on s'éloigne de la surface, la portion isolée se trouvera en équilibre dans le liquide quand elle aura descendu d'une hauteur dH, et, au-dessous, elle sera moins dense que lui ; ainsi le travail positif que l'on pourra produire sera infiniment petit du second ordre.

3. Occupons-nous maintenant d'évaluer exactement cet effet de la pesanteur. Nous aurons à considérer un coefficient ainsi défini. Si nous ajoutons à l'unité de volume d'une dissolution, contenue dans un vase de faible hauteur, un poids $d\omega$ du dissolvant, le volume augmente de $K\frac{d\omega}{D_0}$, K étant un coefficient caractéristique de la dissolution et du dissolvant, et D_0 le poids spécifique du dissolvant. Nous avons la relation

$$\left(1 + K\frac{d\omega}{D_0}\right)(D + dD) = D + d\omega,$$

(1) On voit aisément que cette conclusion serait encore exacte si l'on tenait compte de la compressibilité, en appelant alors *homogénéité* l'égalité de richesse de la solution dans toute sa masse.

Digitized by Google

D désignant le poids spécifique de la solution, et dD l'accroissement de D quand on ajoute $d\omega$ à l'unité de volume; d'où il vient

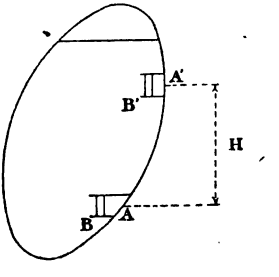
$$\frac{d\mathrm{D}}{d\omega} = 1 - \mathrm{K}\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}_0}. \tag{1}$$

Le coefficient K exprime le rapport suivant lequel le volume $\frac{d\omega}{\mathrm{D}_0}$ du dissolvant varie en pénétrant dans la dissolution; nous l'appellerons *coefficient de contraction* (1).

Si nous ajoutons le poids $d\omega$ à un volume V de la solution, l'unité de volume en recevant $\frac{d\omega}{\mathrm{V}}$, le volume V sera accru de $\mathrm{VK}\frac{d\omega}{\mathrm{VD}_0} = \mathrm{K}\frac{d\omega}{\mathrm{D}_0}$. Ainsi $\mathrm{K}\frac{d\omega}{\mathrm{D}_0}$ exprime l'accroissement de volume produit par l'addition de $d\omega$ à un volume fini quelconque de la solution. Comme nous ne tenons pas compte de la compressibilité, K est indépendant de la pression.

4. Soit un vase de forme quelconque (*fig.* 2) contenant

Fig. 2.



une dissolution à température constante et à l'état permanent. La surface libre peut être soumise à une pression

(1) En désignant par S la richesse de la solution donnée par les tables, c'est-à-dire le rapport du poids de sel au poids total, on a la relation

$$\mathrm{K} = \frac{\mathrm{D}_0}{\mathrm{D}}\left(1 + \frac{\mathrm{S}}{\mathrm{D}}\frac{d\mathrm{D}}{d\mathrm{S}}\right).$$

Digitized by Google

quelconque, produite, par exemple, par une atmosphère d'un gaz insoluble dans le liquide.

Soient A et A′ deux points quelconques pris sur la paroi, A′ étant au-dessus de A, H leur différence de niveau, F et F′ les tensions de vapeur qui correspondent aux concentrations existant à ces deux niveaux, K et K′ les coefficients de contraction, P et P′ les pressions, sommes de pressions hydrostatiques et de la pression agissant à la surface supérieure du liquide. Nous obtiendrons la relation cherchée au moyen d'un cycle réversible et isotherme, en enlevant du dissolvant par vaporisation au point A′, le descendant de A′ en A, et le condensant en ce dernier point dans la solution.

Désignons par $\varphi(F', F)$ le travail produit par le transport de l'unité de poids de vapeur, à température et à niveau constants, d'un réservoir où la pression est F′ à un autre où elle est F, par exemple, au moyen d'un corps de pompe qui s'appliquerait sur ces réservoirs; le transport de $d\omega$, dans ces conditions, produirait un travail

$$d\omega\,\varphi(F', F).$$

Supposons maintenant que les dissolutions soient soumises à des pressions P et P′, comme dans le cas actuel. Pour produire le passage du poids $d\omega$ du dissolvant d'une manière réversible, on pourra supposer que deux portions du liquide, près des points A et A′, sont momentanément isolées dans des cylindres munis de pistons B et B′. Nous pourrons, au moyen d'un corps de pompe auxiliaire, transporter par distillation le poids $d\omega$ du dissolvant de A′ en A; pendant cette opération, on déplacera à chaque instant les pistons B et B′, de telle sorte que les cylindres soient toujours exactement pleins. La diffusion agira ensuite et fermera le cycle.

Le corps de pompe auxiliaire a produit un travail égal, comme plus haut, à $d\omega\varphi(F', F)$. Le travail produit par la

Digitized by Google

pesanteur est $H\,d\omega$; le travail produit par le piston B′ sera égal à la différence des pressions $P' - F'$, multipliée par la diminution de volume du liquide contenu dans le cylindre, $K'\frac{d\omega}{D_0}$, soit $(P' - F')K'\frac{d\omega}{D_0}$; de même le piston B produira un travail égal à $-(P - F)K\frac{d\omega}{D_0}$.

Le travail total étant nul, on a

$$\varphi(F', F) = -H - \frac{K'}{D_0}(P' - F') + \frac{K}{D_0}(P - F).$$

Comme on a

$$H = \frac{P - P'}{D_m},$$

D_m désignant le poids spécifique moyen entre les niveaux de A et de A′, il vient

$$(2) \qquad \varphi(F', F) = \frac{P' - P}{D_m} - \frac{K'}{D_0}(P' - F') + \frac{K}{D_0}(P - F).$$

Si la différence de composition en A et A′ est très petite, ce qui correspond au phénomène réel, F et F′ sont très peu différents, de même que K et K′, et D_m est sensiblement égal à D, poids spécifique au niveau A ; on a alors la relation approchée

$$(3) \qquad \varphi(F', F) = -H\left(1 - K\frac{D}{D_0}\right) = -H\frac{dD}{d\omega},$$

en désignant toujours par dD l'accroissement de poids spécifique produit en ajoutant à l'unité de volume de la solution le poids $d\omega$ du dissolvant. Si la vapeur suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on a

$$(4) \qquad \varphi(F', F) = RT \log\frac{F'}{F},$$

T désignant la température absolue, et R une constante égale à $\frac{1}{273\varpi\delta}$, ϖ étant le poids de l'unité de volume de

Digitized by Google

l'air à 0° et sous la pression 1, et δ la densité de la vapeur par rapport à l'air.

En développant $\log \frac{F'}{F_i}$ et se bornant au premier terme, il vient

$$RT \frac{F' - F}{F} = -H \frac{dD}{d\omega}, \tag{5}$$

formule qui se prête aisément aux calculs numériques.

5. Pour discuter les diverses conditions du phénomène, nous supposerons les points A et A′ infiniment voisins. F, P et K seront relatifs au point le plus bas A, et $F + dF$, $P + dP$, $K + dK$ au point A′. L'équation (2) s'écrit

$$\varphi(F + dF, F) = \frac{dP}{D} - \frac{K}{D_0}(dP - dF) - \frac{dK}{D_0}(P - F),$$

ou bien

$$dF \left[\frac{\varphi(F + dF, F)}{dF} - \frac{K}{D_0} + \frac{P - F}{D_0}\frac{dK}{dF}\right] = \frac{dP}{D}\left(1 - \frac{KD}{D_0}\right) = \frac{dP}{D}\frac{dD}{d\omega}.$$

Pour que la solution fût homogène, il faudrait que l'on eût partout $\frac{dF}{dP} = 0$. Le coefficient de dF dans le premier membre ne pouvant pas être identiquement nul, comme on le verra plus loin, la condition nécessaire et suffisante est $\frac{dD}{d\omega} = 0$.

Pour que l'équilibre soit stable, il faut évidemment que le poids spécifique de la solution augmente avec la profondeur, c'est-à-dire que, dP étant négatif par hypothèse, dF doit correspondre à une diminution du poids spécifique.

On sait que la tension de vapeur d'une solution diminue toujours quand la concentration augmente (1). Si donc

(1) KIRCHHOFF, *Poggendorff Annalen*, CIV, 1858. On peut démontrer simplement cette propriété en remarquant que, si la tension de vapeur aug-

Digitized by Google

on a $\frac{dD}{d\omega} < o$, le poids spécifique diminuant par addition du dissolvant, on doit avoir $dF > o$; si, au contraire, on a $\frac{dD}{d\omega} > o$, on doit avoir $dF < o$. Par suite, le coefficient de dF doit toujours être positif ; c'est la condition de stabilité.

Remarquons d'abord que $\frac{\varphi(F + dF, F)}{dF}$ diffère peu de son expression approchée $\frac{RT}{F} = \frac{T}{273\varpi\delta F}$, qui est l'inverse du poids spécifique de la vapeur sous la pression F ; dès lors ce terme est beaucoup plus grand que $\frac{K}{D_0}$. Le terme

$$\frac{P - F}{D_0}\frac{dK}{dF},$$

qui croît indéfiniment en valeur absolue avec P, doit être positif, d'où la condition $\frac{dK}{dF} > o$, qui n'intervient d'ailleurs que pour de très fortes pressions, $\frac{dK}{dF}$ étant très petit en valeur absolue.

En désignant par S la concentration, on doit donc avoir $\frac{dK}{dS} < o$, puisqu'on a toujours $\frac{dF}{dS} < o$. Cette condition paraît réalisée pour presque toutes les solutions ; il convient pourtant de remarquer qu'elle n'est nécessaire que pour des liquides dont la compressibilité est négligeable à de très hautes pressions (1).

---

mentait avec la concentration, on produirait du travail en transportant à l'état de vapeur une quantité *finie* du dissolvant d'une partie à une autre d'une même solution, la diffusion rétablissant ensuite l'équilibre.

(1) En supposant la solution incompressible, on peut établir directement la condition $\frac{dK}{dS} < o$, par un raisonnement analogue à celui de la note précédente. Si cette condition n'était pas réalisée, on pourrait produire du travail en transportant du dissolvant par distillation d'une partie à une autre d'une même solution, soumise à une pression suffisamment grande.

Digitized by Google

6. Si la solution contenait plusieurs corps dissous, les relations précédentes ne suffiraient pas à déterminer sa composition à chaque niveau; mais elles suffisent si la solution ne contient qu'un seul corps dissous, et si l'on connaît les tensions de vapeur pour les diverses concentrations. On doit regarder $\frac{dD}{d\omega}$ comme dépendant de la concentration; mais, si elle varie peu du fond à la surface, on peut considérer $\frac{dD}{d\omega}$ comme constant; de même, dans ces conditions, la tension de vapeur varie proportionnellement à la concentration; il résulte alors de la formule (5) que la concentration varie proportionnellement à la hauteur, à partir du fond du vase.

Si l'on calcule la valeur du coefficient de contraction K pour les dissolutions salines, d'après les Tables de densité, on constate que ce coefficient est toujours très voisin de l'unité; dès lors $\frac{dD}{d\omega}$ est sensiblement égal à $1 - \frac{D}{D_0}$. On voit donc que l'effet que nous étudions sera surtout sensible pour des solutions concentrées.

Pour donner une idée de l'ordre de grandeur du phénomène, nous avons calculé, d'après les tensions de vapeur de Wüllner et de M. James Moser (1), les variations de richesse pour quatre solutions et pour une hauteur de 100^m:

	Richesse		
	au fond.	à la surface.	Différence.
Iodure de cadmium	0,166	0,153	0,013
Azotate de soude.....	0,20	0,196	0,004
Sel marin.....	0,11	0,1095	0,0005
Sucre.....	0,55	0,546	0,004

Les expériences paraissent difficilement réalisables, à moins que certaines solutions, dont les tensions de vapeur

(1) *Poggendorff Annalen*, t. CIII, et *Wiedemann Annalen* (3), 1881.

Digitized by Google

n'ont pas été déterminées, ne donnent des résultats beaucoup plus marqués. Les corps les plus avantageux à ce point de vue sont ceux qui font très peu varier la tension de vapeur.

Il est vraisemblable que le mécanisme par lequel s'établit cet état d'équilibre a des rapports intimes avec la diffusion, et que le temps nécessaire pour y arriver est de l'ordre de grandeur des durées de diffusion, c'est-à-dire très considérable, ce qui ajoute beaucoup aux difficultés expérimentales.

On peut rapprocher de cet effet de la pesanteur celui que quelques physiciens ont cru remarquer, la concentration d'une solution magnétique au voisinage d'un aimant.

SUR L'INFLUENCE DE LA PRESSION DANS L'ALTÉRATION DES CHLORURES PAR L'EAU;

PAR M. G. FOUSSEREAU.

Dans un précédent travail (1), j'ai appliqué la mesure des résistances électriques à l'étude des modifications lentes éprouvées par les chlorures métalliques dans leurs dissolutions étendues. La concentration, le temps, la température, l'addition de l'un des produits formés dans la réaction, exercent sur la vitesse de l'altération et sur la limite qu'elle atteint diverses influences dont cette méthode a permis de poursuivre l'examen, même dans le cas des dissolutions très étendues. On a pu écarter ainsi les phénomènes de précipitation et de polymérisation qui compliquent ces réactions dans le cas des dissolutions concentrées.

La même méthode est applicable à l'étude des modifications éprouvées par ces dissolutions sous l'influence des

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, juillet 1887.

Digitized by Google

variations de la pression. C'est ce point que je me suis proposé d'étudier dans ce travail.

Comme les phénomènes observés sont très lents, on a pu effectuer toutes les mesures de résistances dans des conditions comparables, c'est-à-dire à une température voisine de 15° et sous la pression ordinaire de l'atmosphère. La marche adoptée dans les expériences consistait donc à déterminer une première fois la résistance d'une dissolution conservée à la température ordinaire pendant un temps assez long pour qu'on pût la regarder comme arrivée à son état d'équilibre. On soumettait ensuite ce liquide à une pression élevée pendant un temps déterminé, puis on le décomprimait, et l'on faisait, aussitôt après cette opération, une nouvelle mesure de résistance, suivie d'une série d'autres mesures convenablement espacées (1).

Une première série d'expériences a été faite en comprimant le liquide au moyen d'une pompe reliée à un manomètre à air libre. La pression ainsi produite ne dépassait pas 2^{atm}. J'ai reconnu qu'après un maintien prolongé sous cette pression les liquides essayés demeuraient intacts, sans changements de résistance appréciables.

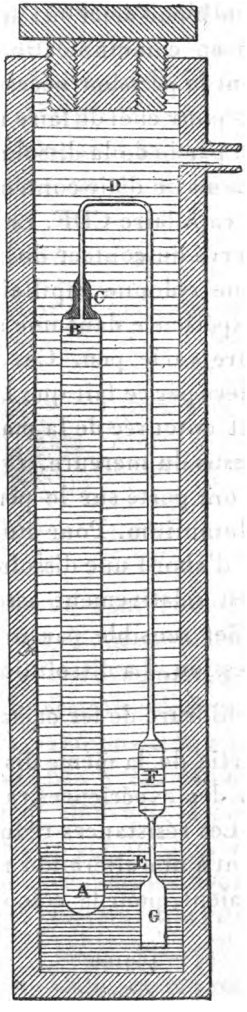
Il convenait donc d'opérer avec des variations de pression beaucoup plus grandes. J'ai employé pour cela le dispositif suivant. Le liquide à expérimenter est introduit dans une éprouvette cylindrique en verre AB, de 48^{cm} de hauteur et d'une capacité de 70^{cc}. Cette éprouvette est

(1) Pour que cette manière de procéder, dont j'ai déjà fait usage en étudiant l'influence de la température, fournisse une mesure exacte de l'altération subie, il faut qu'il s'écoule entre l'instant de la décompression et celui de la mesure qui la suit immédiatement un temps assez court, pour que l'altération du liquide pendant cette période soit négligeable. Il en était ainsi pour les liquides sur lesquels j'ai fait ces expériences, dans les conditions où elles ont eu lieu, comme il résulte de l'étude faite, dans mon précédent Mémoire, de l'altération spontanée de ces mêmes liquides à la température ordinaire. Cette étude fournit au besoin les éléments d'une correction qui permet de connaître exactement la résistance du liquide au moment même de la décompression.

Digitized by Google

fermée par un bouchon creux C, usé à l'émeri, dont la

Fig. 1.



cavité se prolonge par un tube capillaire CDE recourbé parallèlement à la longueur de l'éprouvette. Le tube est

Digitized by Google

muni d'un renflement F, d'une capacité d'environ 2^{cc}, rempli aussi du liquide de l'expérience. Son extrémité ouverte terminée par un entonnoir G, plein d'air, plonge dans le mercure d'un grand bloc d'acier où l'appareil est enfermé.

Ce bloc est mis en communication avec une pompe Cailletet fournissant la pression nécessaire. La compressibilité du liquide a pour effet de faire rentrer à l'intérieur de l'éprouvette une partie de la dissolution contenue dans le renflement F. La masse d'air contenue en G se loge en partie dans le tube capillaire CDF. Le liquide de l'éprouvette est ainsi préservé du contact du mercure qui en est séparé par la longue colonne capillaire. L'appareil demeure pendant l'expérience dans une salle de laboratoire dont la température varie peu. Ces variations sont du reste encore atténuées par ce fait que l'éprouvette renfermant le liquide est entourée de la masse d'eau contenue dans le bloc, au-dessus du mercure.

Les expériences ont porté sur le perchlorure de fer et sur le chlorure d'aluminium. Pour étudier le premier de ces sels, j'ai choisi d'abord une dissolution très étendue, dont l'altération est relativement assez rapide. J'ai pu ainsi obtenir un effet sensible par une application peu prolongée de la pression. La dissolution employée contenait $\frac{1}{33260}$ de perchlorure de fer et était préparée depuis trois mois. Une partie de la même dissolution avait précédemment servi à des expériences rapportées dans mon premier Mémoire. Les résistances réduites à 0° de ce liquide, correspondant à une altération nulle et à une altération complète, étaient, pour la colonne liquide expérimentée,

$$\rho_0 = 199100^{ohms},$$
$$\rho_1 = 113090^{ohms}.$$

Cette dissolution fut maintenue pendant 90 minutes à une pression de 175^{atm}. Les résultats des expériences

Digitized by Google

sont consignés dans le Tableau suivant. La première colonne renferme les temps écoulés depuis la décompression, la seconde les résistances réduites à la température 0° ; la troisième donne le rapport de la variation de résistance à la résistance primitive. La quatrième contient les altérations correspondantes, définies et calculées comme il a été exposé dans le premier Mémoire. Enfin la cinquième colonne fait connaître la différence entre l'altération observée K et l'altération K_0 avant la compression.

Temps.	Résistances R.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.	Altérations K.	$K - K_0$.
	Avant la compression.			
0.....	$R_0 = 114310$ ohms	»	$K_0 = 0,9753$	»
	Après la compression.			
0.....	113140 (1)	0,0102	0,9989	0,0236
12 minutes..	113160	0,0101	0,9986	0,0233
17 heures...	113520	0,0069	0,9912	0,0159
2 jours....	113900	0,0036	0,9835	0,0082
6 jours....	114150	0,0014	0,9785	0,0032

La résistance diminue donc sous l'influence de l'accroissement de pression. Nous avons établi précédemment que cette diminution de résistance correspond à un accroissement dans l'altération du liquide. La variation d'altération atteint 0,0236 aussitôt après la décompression. Ce premier nombre a été calculé en faisant une légère correction sur le chiffre de la première mesure. La vitesse d'altération étant connue, on a pu déterminer la modification survenue pendant les douze minutes qui ont précédé cette mesure. On remarquera que l'altération du liquide à la pression de 175^{atm} est voisine de l'unité.

Le liquide abandonné à lui-même retourne ensuite peu à peu à son état primitif. Au bout de six jours, l'accrois-

(1) Calculée.

Digitized by Google

sement d'altération est tombée de 0,0236 à 0,0032. L'effet de la compression est alors presque entièrement détruit.

Le changement d'altération ne pouvait, dans ce premier exemple, atteindre une grande valeur, puisque le liquide essayé a déjà subi à la pression ordinaire une altération 0,9753, peu différente de l'unité. Il y avait donc lieu d'étudier le phénomène sur un liquide plus concentré, dont la limite d'altération, dans les conditions ordinaires de température et de pression, diffère beaucoup de l'unité.

J'ai expérimenté, dans ce but, sur une dissolution contenant $\frac{1}{5414}$ de perchlorure de fer. Ce liquide était préparé depuis un an. Les résistances extrêmes, pour des altérations nulles ou complètes, étaient

$$\rho_0 = 37960^{\text{ohms}},$$
$$\rho_1 = 17780^{\text{ohms}}.$$

Temps.	Résistances R.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.	Altérations K.	$K - K_0$.
	Avant la compression.			
0.....	$R_0 = 19820^{\text{ohms}}$	»	$K_0 = 0,8089$	»
	Après la compression à 175^{atm} pendant dix heures.			
0.....	19040	0,0394	0,8773	0,0684
12 jours....	19380	0,0222	0,8468	0,0379
35 »	19650	0,0086	0,8234	0,0145
	Après la compression à 175^{atm} pendant vingt-quatre heures.			
0.....	18950	0,0439	0,8855	0,0766
12 jours....	19320	0,0252	0,8521	0,0432
32 »	19570	0,0126	0,8302	0,0213

La correction relative au temps écoulé entre la décompression et la mesure qui suit est ici complètement négligeable. Après dix heures de compression, l'altération

Digitized by Google

s'est accrue de plus de $\frac{1}{15}$, et de $\frac{1}{13}$ après vingt-quatre heures. Il est certain que la limite n'est pas encore atteinte dans ce dernier cas. Cependant le résultat doit en être assez voisin, puisque entre dix heures et vingt-quatre heures la variation devient très lente.

Le retour à l'état primitif, après la décompression, s'effectue lentement, comme on pouvait le prévoir. Il n'est pas encore complet après plus d'un mois.

Il restait à examiner si le perchlorure de fer constitue un cas isolé, ou si les autres chlorures dont j'ai étudié l'altération lente et spontanée se comportent comme lui sous l'influence des variations de pression. J'ai choisi comme nouvel exemple une dissolution de chlorure d'aluminium au $\frac{1}{20485}$.

Je ne pouvais ici déterminer la valeur de l'altération, car la décomposition du chlorure dans cette dissolution est incomplète, même à 100°. On ne peut donc mesurer la résistance ρ_1. Mais il suffit d'observer les variations de résistance produites sous l'influence de la compression, pour reconnaître le sens du phénomène et son ordre de grandeur.

La résistance correspondant à une altération nulle est

$$\rho_0 = 172000.$$

Temps	Résistances R.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
	Avant la compression.	
0.....	$R_0 = 170800$ ohms	»
	Après une compression de $19^h 40^m$, *sous* 250^{atm}.	
0.....	169500	$0,0076 = \frac{1}{132}$
16 heures....	170000	0,0047
3 jours.....	170500	0,0018
15 »	170600	0,0012

Digitized by Google

La résistance a donc diminué de $\frac{1}{132}$ de sa valeur. Par suite, l'altération a lieu dans le même sens que celle du perchlorure de fer ; mais elle est moins grande que pour ce dernier sel. Le phénomène se présente du reste avec les mêmes allures.

En résumé, les grandes variations de la pression exercent une influence notable sur la limite d'altération des chlorures. Cette influence consiste, dans les cas étudiés, à faire croître l'altération du liquide, à mesure que la pression croît. La vitesse d'altération est aussi plus grande sous les fortes pressions que sous la pression atmosphérique.

L'application des principes de la Thermodynamique aux faits qui précèdent permet d'en tirer une conséquence nouvelle.

Supposons qu'on fasse éprouver à une masse du liquide considéré une série de modifications à température constante, constituant un cycle fermé. Les états successifs que prend le corps peuvent être représentés par un contour rapporté à deux axes sur lesquels on porte les volumes et les pressions. Prenons le liquide à une certaine pression p, et supposons son altération initiale plus grande que la limite correspondant à cette pression. Le corps, abandonné à lui-même sous pression constante, se rapprochera de cette limite. Cette modification chimique aura, en général, pour effet, de changer le volume du corps dans un certain sens. La transformation éprouvée sera donc représentée par une droite horizontale AB.

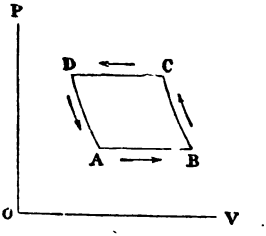
Comprimons maintenant le liquide jusqu'à une pression nouvelle p'. Ce changement sera représenté par une ligne telle que BC. Si maintenant nous abandonnons le liquide à lui-même à cette nouvelle pression, son altération augmentera, puisque la limite d'altération croît à mesure que la pression s'élève. Une droite horizontale CD figurera ce nouveau changement. Enfin ramenons le liquide

Digitized by Google

à la pression p, en opérant de manière à lui faire reprendre son état primitif : le cycle se fermera par la courbe DA.

L'aire de ce cycle représente un travail dépensé par le corps, si le contour est parcouru dans le sens des flèches. Il représente un travail fourni par le corps, s'il est parcouru en sens contraire. Ce dernier parcours ne peut

Fig. 2.



être réalisé, puisqu'il entraînerait la production d'un travail par la consommation de chaleur empruntée au milieu ambiant, dont la température est supposée invariable pendant toute l'expérience. Le phénomène serait contraire au principe de Carnot (1). La transformation ne peut donc avoir lieu que dans le sens des flèches. Le changement éprouvé à la plus haute pression doit entraîner une diminution de volume.

Il en résulte que dans le cas où nous sommes placés, d'après le résultat de l'expérience, c'est-à-dire quand l'altération limite croît avec la pression, l'accroissement d'altération à pression et température constantes correspond à une diminution de volume. Cela revient à dire que les produits de la décomposition réversible des chlorures de fer et d'aluminium par l'eau forment une disso-

(1) M. Moutier a déjà fait remarquer que, si un système quelconque peut éprouver à température constante des transformations constituant un cycle fermé, le principe de Carnot conduit pour ce système à la condition $\int dQ < 0$, c'est-à-dire qu'il y a dégagement de chaleur et consommation de travail.

Digitized by Google

lution d'une densité plus grande que le chlorure primitif. Cette variation de densité pourrait être nulle, mais elle ne peut changer de signe (1).

SUR LA COMPOSITION DU CIDRE;

PAR M. G. LECHARTIER.

Le cidre prend une place de plus en plus considérable dans l'alimentation de l'homme, et sa consommation s'est notablement accrue à Paris et dans les grands centres de population. Nous avons pensé qu'il était utile d'effectuer sur le cidre des travaux analogues à ceux qui nous ont fait connaître le vin et la bière, de rechercher les différences de composition qu'il peut présenter suivant la provenance et d'étudier les modifications qu'il subit avec le temps, à partir du début de sa fermentation.

Il ressort, comme conséquence de nos études, que pour apprécier un cidre il est surtout utile de doser les principes immédiats suivants : *alcool, matières sucrées, acide acétique extrait, cendres, matières pectiques* désignées aussi sous le nom de *mucilage*. La *densité* fournit un renseignement qui est le résultat combiné de la teneur en alcool et de la richesse en extrait.

La proportion d'alcool existant dans un cidre doit être accompagnée de la teneur en sucre et en acide acétique.

Beaucoup de cidres sont consommés alors qu'ils contiennent encore des quantités relativement fortes de principes sucrés, s'élevant quelquefois à 50^{gr} et même à 60^{gr} par litre. Nous en avons trouvé qui ne renfermaient que 2 à 4 pour 100 d'alcool et qui, par une fermentation com-

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne.

Digitized by Google

plète, auraient présenté une richesse de 6 à 8 centièmes. En cela, le cidre se distingue nettement de la plupart des vins, dont la fermentation a été prolongée assez longtemps pour que le sucre contenu primitivement dans le jus du raisin ait presque entièrement disparu. A la proportion de sucre non transformé correspond une diminution équivalente dans la teneur en alcool.

D'autres cidres, complètement fermentés, possèdent une saveur acétique. Dans ce cas, la présence de cet acide en proportion sensible indique une perte d'alcool qui n'est pas négligeable. Nous devons ajouter que dans les cidres encore sucrés, où la saveur acétique n'est pas sensible, la proportion de l'alcool ne dépasse pas 1 à 2 millièmes du volume total du liquide.

Il y a donc intérêt à déterminer la proportion de ce qu'on peut appeler l'*alcool total,* somme de l'alcool existant dans le cidre, de l'alcool que pourrait donner par la fermentation le sucre non transformé, et de l'alcool disparu par acétification.

Le dosage des matières sucrées est encore utile pour compléter la valeur du renseignement fourni par le poids de l'extrait.

Lorsqu'il s'agit de décider si un cidre est pur ou s'il a été additionné d'eau, il est moins important de connaître le poids de l'extrait que la différence entre ce poids et celui du sucre. En effet, la proportion de sucre est variable d'un échantillon à l'autre, et, pour un même cidre, elle se modifie avec le temps. Tantôt le sucre n'est qu'une fraction minime, presque négligeable, du poids total des substances extractives; c'est le cas des cidres secs et parés. Tantôt il représente un poids égal ou même notablement supérieur à celui de toutes les autres matières en dissolution dans la liqueur. Le cidre entre souvent dans la consommation des villes avant d'avoir subi une fermentation suffisamment prolongée pour faire disparaître la majeure partie du

Digitized by Google

sucre. De plus, dans le but de flatter le goût du consommateur, le commerce a une tendance à ajouter du sucre au cidre qu'il livre. Par une semblable addition, on peut toujours donner à une liqueur la propriété de fournir un poids normal d'extrait, même dans le cas où l'on aurait commencé par l'étendre d'eau.

Il résulte de ces considérations que, pour déterminer exactement si l'on se trouve en présence d'un cidre pur ou d'un mélange avec de l'eau, de l'alcool et du sucre, il est indispensable de doser cette dernière substance en même temps que l'on pèse l'extrait.

Toutes ces déterminations sont encore nécessaires pour suivre les modifications qui se produisent avec le temps dans un même cidre.

Pour les mêmes motifs, le dosage des matières spéciales qui, en dehors du sucre, entrent dans la composition de l'extrait présente une sérieuse importance. Parmi celles-ci se placent les matières pectiques et les cendres. La constitution même des cendres n'est pas sans intérêt, comme le démontrera leur étude détaillée.

Remarques sur les procédés analytiques. — Avant de donner le résultat de nos analyses, nous devons faire quelques remarques sur le dosage des divers principes existant dans le cidre.

1. *Alcool.* — Le dosage en a été effectué simultanément : 1° à l'aide de l'alcoomètre après distillation dans l'alambic Salleron ; 2° à l'aide de l'ébullioscope de Malligand. Les différences observées entre les résultats fournis par les deux procédés sont inférieures au degré d'approximation que l'on peut obtenir dans ces déterminations. L'ébullioscope peut donc être employé pour les cidres avec le même succès que pour les vins.

Pour ne laisser subsister aucun doute à cet égard, nous mettrons en présence les résultats obtenus pour un certain nombre d'échantillons de cidre. Nous les choisirons

Digitized by Google

parmi ceux qui ne contiennent plus que de très petites quantités de sucre, et ceux dont la teneur en alcool est encore faible, par suite d'une fermentation incomplète :

Provenance.	Titre à l'ébullioscope. — Pour 100.	Titre à l'alcoomètre. — Pour 100.	Matières sucrées par litre.	Extrait.
			gr	gr
Lamballe.....	4,75	4,80	25,36	46,15
Rennes.....				
Cidre de Bédange...	6,95	7,00	1,90	18,36
Erbrée.....	4,60	4,60	26,36	38,66
Vitré.....	6,30	6,10	10,60	32,20
Cidre de pommes des environs d'Avranches.....	6,80	6,60	3,44	19,88
Cidre de pomme moussette (Orne).....	6,70	6,70	7,78	38,20
Mesnil-Mauger (Calvados.....	6,65	6,80	42,94	73,72
Bonneville-la-Louvet (Calvados).....	1,75	1,60	65,05	86,58
Saint-Pierre-de-Franqueville (Seine-Inférieure).....	2,20	2,30	56,35	75,96
Frichemesnil (Seine-Inférieure).....	3,75	3,65	78,27	102,60

Cette concordance sera jugée suffisante, surtout si l'on considère que la lecture du degré fourni par l'alcoomètre doit subir une correction relative à la température et qu'il est très difficile d'évaluer exactement sur l'échelle une fraction de degré.

Enfin nous appellerons l'attention sur ce fait, que l'ébullioscope décèle, avec plus de netteté et de précision que ne le feraient la distillation et l'alcoomètre, les minimes variations de degré alcoolique qui se produisent par la fermentation dans une même liqueur à de faibles intervalles de temps.

Digitized by Google

2. *Sucres.* — Les cidres contiennent souvent une proportion non négligeable de sucre inactif sur la liqueur de Fehling. Il est rare que le sucre non réducteur disparaisse complètement, même lorsque la proportion des principes sucrés devient très faible. Nous en avons cependant trouvé des exemples, mais il arrive souvent qu'il représente de 10 à 28 pour 100 du sucre total.

Lorsqu'un cidre contient encore 50^{gr} de sucre par litre, c'est-à-dire lorsque la fermentation n'a fait disparaître que la moitié ou le tiers de ce que contenait le moût primitif, le sucre non réducteur entre dans la masse totale pour un poids important.

On a opéré le dosage du sucre après précipitation des matières pectiques et gommeuses par addition de sous-acétate de plomb et après interversion à l'aide de l'acide acétique au bain d'eau salée.

Le dosage volumétrique du sucre par la liqueur de Fehling n'est applicable que dans un petit nombre de cas. En effet, ce procédé n'a de valeur que si l'on peut opérer avec des liqueurs dont la richesse reste comprise entre des limites déterminées. On rencontre souvent dans les cidres les différences les plus grandes d'un échantillon à l'autre et l'emploi des pesées devient nécessaire.

Densité du cidre. — Nous avons déterminé la densité du cidre avant et après l'extraction de l'alcool, en opérant soit à l'aide du densimètre, soit à l'aide de la balance de Dalican qui donne rapidement et sans incertitude le poids du litre de la liqueur. On prend la température au moment de l'expérience et l'on ramène la densité à ce qu'elle eût été si l'on avait opéré à la température de 15°. Dans tous les cas il est important d'opérer dans des conditions telles qu'il ne se forme aucune bulle de gaz à la surface du flotteur immergé dans le liquide. On arrive facilement à ce résultat en soumettant d'abord le cidre à la filtration.

Extrait. — La détermination du poids de l'extrait sec

Digitized by Google

est une des opérations les plus délicates de l'analyse des boissons fermentées. Les difficultés que l'on rencontre même pour les vins ont été l'objet de travaux importants de la part de M. Joseph Boussingault qui a cherché à donner à ses déterminations le maximum d'exactitude. En général, les nombres que l'on obtient n'ont de valeur que si l'on spécifie nettement les conditions dans lesquelles ils ont été obtenus. Nous avons cru devoir, pour rester dans les conditions ordinaires des laboratoires d'essais, prendre pour poids de l'extrait celui que l'on obtient en effectuant l'évaporation de 10^{cc} de cidre dans une capsule de platine à fond plat de 7^{cm} de diamètre et en chauffant le résidu pendant sept heures dans une étuve de Gay-Lussac à 100°.

Matières pectiques. — On concentre au bain-marie 100^{cc} de cidre jusqu'à les réduire à un volume de 10^{cc} environ et l'on ajoute au résidu 60^{cc} d'alcool à 90°.

Quelquefois le précipité qui se forme s'attache partiellement aux parois du vase et n'a pas nettement l'aspect des substances mucilagineuses. Après repos, on décante la liqueur limpide et l'on redissout le précipité dans une petite quantité d'eau pour le soumettre à une nouvelle précipitation. La matière est recueillie sur un filtre taré ; on la lave avec de l'alcool à 80° et on la pèse après dessiccation à 100°. On incinère le filtre et l'on retranche du poids trouvé celui des cendres. Cette précaution est nécessaire, le poids des cendres pouvant varier de $0^{gr},2$ à $0^{gr},5$ par litre.

Il est utile de commencer la dessiccation du filtre à froid dans le vide en présence de l'acide sulfurique. Sans cette précaution, les matières pectiques subissent, sous l'action de la chaleur, une sorte de dissolution dans le liquide qui imprègne le filtre et il peut en résulter une perte au contact du papier avec le corps qui le supporte.

Cendres. — Quelques précautions sont nécessaires pour l'incinération de l'extrait fourni par le cidre, à cause de

Digitized by Google

la formation d'une grande quantité de carbonate de potasse. On évapore 100^{cc} de liqueur dans une capsule de platine et l'on carbonise lentement et à la plus basse température possible l'extrait obtenu. Il se produit toujours beaucoup de charbon et, pour effectuer complètement sa combustion, il faudrait chauffer au rouge pendant longtemps ; on perdrait ainsi une quantité notable de potasse. Aussi faut-il laver le charbon avec de l'eau bouillante après avoir porté au rouge sombre le fond de la capsule. On incinère ensuite le résidu ; l'opération s'effectue alors rapidement. On ajoute les cendres aux eaux de lavage et après évaporation et calcination au rouge sombre, on pèse le résidu qui est entièrement privé de charbon.

Tannin. — Il a été déterminé à l'aide d'une solution titrée de permanganate de potasse en présence d'une solution d'indigo.

Acides. — On dose l'acidité totale à l'aide d'une solution titrée de soude en opérant sur 50^{cc}, après élimination de l'acide carbonique par ébullition de la liqueur dans une fiole de bohême dont le col est muni d'un tube entouré d'un réfrigérant ascendant.

L'acide acétique se détermine sur une quantité égale de liqueur. On la sature par la baryte et l'on évapore au bain-marie pour chasser l'alcool. On reprend le résidu par l'eau ; on filtre et l'on ajoute à la liqueur de l'acide phosphorique. On élimine l'acide acétique par distillations successives. L'acide volatil est dosé dans les eaux condensées. On le retranche de l'acide total et la différence est calculée en acide malique.

Voici le résultat des principales analyses que nous avons effectuées :

L'alcool est évalué en volume et en centièmes. Les autres nombres expriment des grammes et se rapportent à un litre de liquide. La totalité du sucre est exprimée en sucre réducteur.

Digitized by Google

Provenance.	Densité.	Densité après enlèvement de l'alcool.	Alcool.	Alcool total.	Acide acétique.	Extrait à 100°.	Sucre total.	Acide malique.	Tannin.	Mucilage.	Matières albumi-noïdes.	Cendres totales.	Cendres solubles.	Différence entre l'extrait et le sucre.
						Ille-et-Vilaine.								
					gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Ferme-École des Trois-Croix. 1883-1884	»	»	6,30	6,84	1,41	21,80	6,79	2,15	0,58	3,00	»	1,98	»	15,01
Cidre de Bédange 31 mars 1884	999,0	1010,0	7,80	8,05	1,31	20,92	2,16	0,79	0,46	1,01	0,22	1,81	1,60	18,76
3 sept. 1886	998,0	1008,0	7,00	7,27	1,70	18,36	1,90	»	0,72	0,86	0,16	1,81	»	16,46
CidreGilet-Rouge	1007,2	1015,6	6,40	7,73	1,22	40,12	20,02	1,90	0,57	0,73	0,11	2,14	1,80	20,10
Cidre de Petit-Doux	»	»	6,80	7,04	1,92	22,18	0,96	0,67	0,54	0,98	0,31	1,78	1,40	18,92
Cidre 1885	1000,0	1007,7	5,80	6,14	0,74	21,04	4,53	2,95	0,91	1,15	»	1,75	1,46	16,51
Feins 1881-1882.	»	»	5,50	6,08	3,55	17,50	4,12	1,93	0,61	0,66	0,22.	1,97	»	13,57
						Vitré.								
Cidre de pommes de jaune	»	»	6,30	7,09	1,63	32,20	10,60	3,45	0,54	0,56	0,16	3,29	2,59	21,40
Erbrée	1011,1	1018,0	4,60	6,41	2,22	38,66	26,36	1,74	1,73	0,68	»	2,03	1,67	12,30
Cidre de 1884	1001,8	1009,3	5,8	6,48	2,00	24,74	8,15	2,14	1,03	1,93	»	1,79	1,50	16,59
Rennes 1885	1014,5	1020,0	4,1	6,33	0,87	51,49	35,51	1,22	1,27	1,35	»	1,70	1,46	15,98
Rennes 1885	1010,2	1016,5	4,7	6,38	0,78	42,02	25,91	»	»	1,42	»	1,94	1,57	16,11
Cidre préparé par diffusion	1001,8	1009,3	5,8	6,48	2,00	25,02	8,15	2,14	1,04	1,93	»	1,79	»	16,87
Bruc 1882	»	»	4,10	5,60	2,74	38,20	23,80	3,60	0,89	1,81	0,14	2,09	»	14,40

Digitized by Google

Provenance.	Densité.	Densité après enlèvement de l'alcool.	Alcool.	Alcool total.	Acide acétique.	Extrait à 100°.	Sucre total.	Acide malique.	Tannin.	Mucilage.	Matières albumi-noïdes.	Cendres totales.	Cendres solubles.	Différence entre l'extrait et le sucre.
						Côtes-du-Nord.								
					gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Lamballe 1882...	»	»	4,80	6,56	2,30	46,15	25,36	2,04	1,10	2,88	»	2,27	»	20,79
Le Faouet.....	1015,3	1020,8	3,90	6,41	1,56	51,54	37,87	»	»	1,00	»	2,72	2,40	14,67
Loudéac...	1023,7	1027,7	3,40	6,44	1,13	69,64	48,38	0,97	1,07	0,91	»	2,09	1,83	21,26
						Orne.								
Ferme école du Saut Gauthier. Cidre de Fréquin.....	»	»	3,70	6,30	1,92	58,72	43,62	1,02	2,97	0,88	0,07	2,26	2,01	15,10
Cidre de pommes Feuillet.....	1043,6	1048,8	3,70	6,98	1,21	68,69	52,46	0,89	1,37	1,19	0,08	2,24	2,00	16,23
Même cidre plus âgé.....	1007,7	»	6,50	6,80	2,24	16,40	1,66	0,63	1,46	0,75	0,05	2,22	»	14,74
Cidre de pommes moussette....	1030,0	1036,5	4,75	9,63	2,38	93,64	68,60	0,71	1,82	1,32	0,15	2,87	2,59	17,60
						Manche.								
Cidre de pommes des environs d'Avranches 28 mars.....	1006,0	1016,0	6,70	7,96	2,02	37,40	17,48	1,09	0,96	0,78	0,36	1,9	1,77	19,92
Septembre....	999,0	1008,4	6,80	7,30	3,04	19,88	3,44	1,15	1,10	0,71	0,16	1,94	»	16,44
						Sarthe.								
Le Mans.....	1012,3	1019,4	5,80	7,63	2,26	49,15	26,67	»	»	»	»	2,92	2,61	22,48

Digitized by Google

							Mayenne.							
Cuillé.....	1007,7	1012,5	4,50	5,74	2,22	33,58	16,90	0,87	1,54	0,63	0,21	1,84	»	16,68
Grès-en-Bouère.	1027,8	1030,3	2,40	5,74	1,02	78,94	53,45	»	»	0,95	»	2,05	1,78	25,49
							Somme.							
Ham.....	1006,9	1014,3	5,30	6,73	2,00	35,59	20,48	»	»	0,86	»	2,02	1,72	15,11
Ham.....	1011,8	1017,6	4,60	6,54	0,87	45,55	30,62	»	»	0,96	»	2,47	2,01	14,93
							Calvados.							
Mesnil-Mauger. (1884).....	1019,8	1028,6	6,65	9,36	1,04	73,72	42,94	2,39	2,17	1,55	0,42	2,97	2,39	30,77
Bonneville-l-Louvet (1884)....	1031,9	1033,1	1,60	5,85	1,63	86,58	65,05	1,16	1,45	1,45	0,11	2,27	1,99	21,53
Moyaux.....	1020,7	1025,1	3,50	6,24	3,30	64,62	39,86	0,66	1,10	1,63	0,21	3,82	2,73	24,76
Garnetot.....	»	»	6,40	6,79	2,43	26,30	2,78	2,38	1,65	2,57	»	3,22	»	23,52
							Seine-Inférieure.							
Notre-D.-d.-Franqueville 1883..	1019,6	1025,0	3,50	6,15	2,44	63,46	39,86	0,50	0,73	0,89	0,11	2,31	2,08	23,60
Notre-Dame-de-Franqueville..	1014,4	1021,3	4,80	7,07	3,33	55,26	32,09	0,99	0,57	1,03	»	2,55	2,33	23,17
Saint-Pierre-de-Franqueville..	»	»	2,20	6,04	4,37	75,96	56,35	2,06	0,44	0,89	»	2,37	1,83	19,61
Anfreville.....	1010,0	1018,4	6,25	8,02	3,63	40,64	21,74	1,07	1,98	1,50	»	2,83	2,52	18,90
Frichemesnil... 1883.....	1039,2	1044,4	3,75	8,92	4,36	102,60	78,28	2,23	1,52	1,86	»	4,91	4,24	24,32
							Eure.							
Saint-Aubin-du-Scellon.....	1004,2	1011,0	4,60	5,34	3,62	27,78	6,43	1,78	0,98	0,84	0,11	»	»	21,35
Lyons-la-Forêt..	1030,5	1035,5	3,60	7,66	1,41	88,22	68,00	0,79	2,50	1,59	»	2,29	1,98	20,22

Digitized by Google

Des cidres au point de vue de la densité.

La densité, c'est-à-dire le poids du litre du liquide mesuré à 15°, a été trouvée variant de 997 à 1039. Elle dépend essentiellement de la proportion de l'alcool, du poids du sucre non encore transformé et de la quantité des matières non alcoolisables qui l'accompagnent. Voici le résumé des variations de la richesse en sucre avec la densité dans les cidres que nous avons analysés :

Poids du sucre par litre.	Densité du liquide.
gr gr	
1 à 10	997 à 1004
10 à 20	1003 à 1009
20 à 30	1007 à 1013
30 à 40	1013 à 1019
40 à 50	1018 à 1024
50 à 60	1023 à 1029
60 à 78	1029 à 1039

Ces nombres ne peuvent être donnés que comme de simples renseignements plus ou moins rapprochés de la réalité, parce que, dans des cidres de provenances différentes, un même poids de sucre correspond à des proportions variables d'alcool et d'extrait. Il faut encore supposer que le cidre a une composition normale. S'il a reçu des additions de sucre, d'eau ou d'alcool, ces nombres n'ont plus de valeur.

A la fin de ce travail, nous nous occuperons spécialement des services que peut rendre le densimètre dans la fabrication et le commerce des cidres, en même temps que nous appellerons l'attention sur le degré d'exactitude qu'on peut attendre de son emploi.

Digitized by Google

Des cidres au point de vue de leur richesse en alcool.

Les proportions d'alcool total que nous avons indiquées pour les cidres de chaque département ont une grande importance pratique.

Il était utile d'avoir une vérification de ces résultats. Elle nous a été fournie par les analyses des échantillons de pommes provenant des diverses collections exposées dans les concours de l'Association pomologique de l'Ouest pendant les années 1883, 1884, 1885.

Chaque collection pouvait être considérée comme représentant l'ensemble de la production d'une exploitation, ou même des fruits d'une commune. Nous avons supposé que l'on formait un mélange de pommes contenant en égale quantité les diverses variétés de fruits analysés dans chaque collection, et que l'on fabriquait du cidre avec ce mélange.

Il était facile de faire la moyenne du poids de sucre que devait contenir chacun des moûts ainsi obtenus, et d'en déduire par le calcul la proportion d'alcool dans le cidre, après fermentation complète, c'est-à-dire après disparition intégrale du sucre.

On pouvait avoir ainsi une valeur moyenne de la richesse en alcool des cidres purs, qu'il était possible de produire dans les diverses régions de la Bretagne et de la Normandie.

Les nombres provenant de ce calcul ne doivent être considérés que comme des approximations. En effet, les pommes analysées étaient parfaitement saines; jusqu'au moment où elles ont été soumises à l'analyse, elles ont été conservées à l'abri de l'humidité et elles pouvaient avoir perdu une partie de l'eau qu'elles contiennent naturellement. De plus, lorsque l'on calcule la proportion d'alcool du cidre à l'aide du poids trouvé pour le sucre

Digitized by Google

dans le moût, on suppose qu'il n'y a aucune déperdition par suite des opérations de la fabrication, et que les pommes brassées n'ont subi aucune altération.

Les collections exposées contenaient à la fois des fruits relativement riches et des fruits de moindre qualité. Il peut exister des fermes où ces derniers dominent, et par conséquent les nombres que fournit le calcul effectué dans les précédentes conditions ne semblent pas devoir être inférieurs à ceux que donnera la fabrication ordinaire.

Pommes de l'année 1883.

Provenance.	Poids moyen de sucre par litre de moût.	Proportion centésimale en volume de l'alcool calculée d'après le poids du sucre. — Pour 100.
	gr gr	
Ille-et-Vilaine.....	99,8 à 122,0	6,08 à 7,42
Côtes-du-Nord.....		
Lamballe et environs..	112,2	6,82
Morbihan.....		
Environs d'Allaire.....	123,7	7,48
Manche	106,7 à 124,5	6,48 à 7,57
Pommes de 1884.		
Seine-Inférieure.....	129,5 à 151,8	7,87 à 9,23
Calvados.....	141,1 à 148,8	8,58 à 9,05
Eure.....	110,1	6,69
Manche	106,8 à 162,8	6,49 à 9,89
Sarthe.....	153,8	9,35
Ille-et-Vilaine.....	120,6 à 128,7	6,50 à 7,75
Côtes-du-Nord.....	108,5	6,50
Pommes de 1885.		
Orne.....	118,9 à 140,9	6,86 à 8,56
Manche.....	119,4	7,26
Côtes-du-Nord.....	125,8	7,65
Sarthe.....	141,8	8,58

Digitized by Google

Pour des collections de même provenance et composées des mêmes fruits, récoltés dans les deux années successives 1883 et 1884, la richesse en sucre présente des différences correspondant à 1 pour 100 d'alcool. Les mêmes variations doivent se produire dans les cidres.

En effet, si l'on compare les cidres fabriqués à la ferme école des Troiscroix, dans les années 1883, 1884 et 1885, on voit la proportion d'alcool total être :

	Pour 100.
En 1883.....	6,84
En 1884.....	7 à 8
En 1885.....	6,14

Ces faits prouvent nettement l'influence des variations qui se produisent d'une année à l'autre dans la répartition des pluies et de la chaleur.

On observe, entre les nombres que fournit l'analyse des pommes et celle des cidres, une concordance sérieuse, en même temps qu'une légère différence en moins dans la richesse des cidres en alcool.

Les départements du Calvados et de la Seine-Inférieure produisent des cidres plus riches en alcool que ceux des autres départements.

Les cidres et les collections de pommes de la Sarthe paraissent se rapprocher beaucoup par leur teneur en alcool et en sucre des produits similaires du Calvados.

La Manche, quoique présentant moins de régularité dans la richesse de ses pommes, peut en fournir qui le cèdent peu à celles des régions précédentes.

Les autres départements paraissent pouvoir donner des cidres qui se ressemblent beaucoup par leur degré alcoolique.

En ce qui concerne l'Ille-et-Vilaine, les cidres de la pureté desquels nous sommes certain ont donné un titre en alcool total, compris entre 6 et 7 pour 100. Nous n'avons

Digitized by Google

pas cru devoir éliminer un échantillon de l'arrondissement de Redon qui n'a pas surpassé le titre de 5,60. Il était dans notre pensée de tenir ainsi compte des variations qui se produisent dans la qualité des pommes suivant les années et même suivant les communes d'un même département.

Dans le Calvados, le cidre de Mesnil-Mauger a présenté le même titre que le degré moyen obtenu pour les pommes provenant des vergers du même propriétaire. A côté de ce cidre, qui contenait de quoi produire 9,36 pour 100 d'alcool, nous en trouvons d'autres dont l'alcool total varie de 6 à 7 pour 100. Nous ne pouvons avoir, au sujet de la pureté complète de ces cidres et de leur provenance, la même certitude que pour le précédent.

Dans les cidres provenant des Côtes-du-Nord, nous trouvons une grande uniformité de richesse concordant bien avec celle des pommes qui ont été analysées.

Du cidre au point de vue des matières non alcoolisables.

Le poids de ces matières est représenté par la différence entre celui de l'extrait sec et la richesse en sucre. Leur mélange est complexe : il comprend les acides et les matières minérales, le tannin, le mucilage, les substances gommeuses, les principes albuminoïdes et d'autres même non dosés. Leur total forme un poids qui varie d'une région à l'autre pour des cidres de même âge. En général, c'est dans les cidres riches en matières sucrées que les autres principes se trouvent en plus forte proportion. Ils forment un total plus élevé dans les cidres du Calvados et de la Seine-Inférieure que dans ceux de l'Ille-et-Vilaine. Pour un même cidre, il va diminuant à mesure que le sucre se transforme en alcool ; on pourrait même conclure de ce résultat que, parmi ces principes, il en est que la fermentation fait disparaître en partie.

Digitized by Google

Du cidre au point de vue des matières pectiques.

Nous avons quelques observations intéressantes à signaler au sujet des matières pectiques contenues dans le cidre.

Le plus souvent, lorsqu'on évapore le cidre au dixième environ de son volume primitif, et qu'on ajoute au résidu un excès d'alcool, on précipite avec le mucilage des matières gommeuses qui fixent sur les parois du vase la totalité de la substance précipitée. Si l'on fait écouler la liqueur alcoolique et si l'on redissout le précipité dans une petite quantité d'eau pour opérer ensuite une nouvelle séparation des matières pectiques, on peut les obtenir avec leur caractère ordinaire.

Les matières pectiques et la gomme existent ensemble dans le moût que fournit la pomme; mais dans les conditions où l'on précipite ordinairement le mucilage du moût, les substances gommeuses n'apparaissent pas. Le moût contenant beaucoup de sucre et plus de matières pectiques que le cidre, on ne lui fait pas subir une diminution de volume aussi forte, et la quantité d'alcool qu'on y ajoute est insuffisante pour opérer la séparation de la gomme. Pour la faire apparaître, il suffit d'opérer sur la liqueur d'où l'on a séparé les substances mucilagineuses. Les liqueurs filtrées sont évaporées à un faible volume et mélangées à un excès d'alcool; on obtient alors un précipité qui s'agrège rapidement en s'attachant aux parois du vase.

Le mucilage disparaît en partie pendant la fermentation; nous l'avons constaté par des analyses comparatives effectuées sur les moûts et sur les cidres. On voit sa proportion diminuer au fur et à mesure que le sucre se transforme en alcool. C'est un fait dont il convient de tenir compte quand il s'agit d'interpréter les résultats d'une analyse. Voici des nombres qui ne laissent aucun doute :

Digitized by Google

Nom des pommes.	Mucilage dans 1lit de moût.	Mucilage dans le cidre. par litre.	
		Mars.	Septembre.
	gr	gr	gr
Petit-Doux	3,825	1,846	1,064
Bédange.....	3,235	1,006	0,858
Gilet-Rouge	3,654	0,922	0,727
Pommes d'Avranches.....	2,812	0,783	0,712
Moussette	7,280	1,320	0,124
Feuillet	6,390	1,189	0,752
Fréquin	5,836	0,877	0,575
Pommes du Mesnil-Mauger.	4gr à 8gr	»	1,550
Marin-Onfroy.....	8,336	»	1,593

Ce fait était assez important pour qu'il fût utile de constater par des essais directs la disparition des matières pectiques au sein d'une liqueur qui est le siège d'une fermentation alcoolique.

Nous avons préparé de la pectine que nous avons ajoutée à une solution de sucre, et par une addition de levure de bière nous avons produit rapidement la fermentation du mélange.

Le 8 mai, nous mettions en fermentation une solution contenant par litre 49gr,3 de sucre et 4gr,197 de pectine. Après cessation de tout dégagement de gaz, le 31 juin, nous avons filtré la liqueur et nous y avons dosé les matières mucilagineuses; elle ne contenait plus que 2gr,136 par litre, c'est-à-dire environ la moitié de la quantité primitive.

Des matières minérales précipitées avec le mucilage.

En parlant du dosage des matières pectiques, nous avons fait remarquer qu'elles fournissent toujours par l'incinération un poids de cendres notables, variant de 2 à 7 décigrammes par litre de cidre, alors que les matières pectiques ne dépassent pas 2gr à 3gr.

Digitized by Google

Nous avons déterminé la composition de ces cendres : dans ce but, nous avons recueilli celles que nous avons pesées dans nos analyses. Nous avions pris soin de recevoir le mucilage sur des filtres, ne donnant que 2 dixièmes de milligramme de cendres. Il en résulte que les cendres du filtre n'entrent pas pour 1 centième dans le poids des cendres dont on voulait avoir la composition.

Nous plaçons en parallèle les résultats de l'analyse des cendres du mucilage et des cendres d'un cidre de Bédange :

	Cendres		Poids des matières minérales par litre de cidre.
	du mucilage.	du cidre.	gr
Silice	15,07	0,94	0,017
Acide phosphorique	6,70	12,68	0,229
Chaux	15,63	2,77	0,050
Magnésie	3,90	2,05	0,037
Oxyde de fer et de manganèse	7,03	0,94	0,017
Potasse	33,89	53,74	0,970
Soude	3,46	1,10	0,020
Acide carbonique et complément	14,32	25,78	
	100,00	100,00	

Nous constaterons que les cendres du mucilage n'ont pas la même constitution que les cendres du cidre. Les premières se distinguent par une plus forte proportion de silice, d'oxyde de fer et de manganèse et de chaux. Elles sont relativement moins riches en acide phosphorique, potasse, soude et magnésie.

Nous devons être très circonspects au sujet des rapprochements à faire, attendu que les cendres analysées proviennent de mucilages précipités dans les liquides différents. Nous pouvons cependant faire remarquer que la

Digitized by Google

silice, les oxydes de fer et de manganèse sont très probablement précipités à peu près intégralement avec l'acide pectique. La moitié ou même la totalité de la chaux peuvent être également entraînés ; les autres principes ne sont que partiellement précipités.

A quel état ces diverses matières entrent-elles dans le précipité formé sous l'influence d'une addition d'alcool? Une portion des bases peut y être à l'état de malates ou même de phosphates ; une partie s'y trouve-t-elle en combinaison avec l'acide pectique et les gommes qui l'accompagnent. Pour faire un étude plus complète de ces questions, il faudrait précipiter des matières pectiques aussi pures que possible, et opérer sur des matières provenant d'un même liquide, dont la composition serait bien connue au point de vue des matières minérales. C'est une question à étudier.

Des cidres au point de vue des matières minérales.

Le poids des cendres par litre a varié entre $1^{gr},704$ et $4^{gr},912$. Ce poids est essentiellement variable d'un département à l'autre. Dans le département d'Ille-et-Vilaine, la teneur en cendres reste comprise entre les nombres $1^{gr},704$ et $2^{gr},140$, tandis que, dans la Seine-Inférieure et le Calvados, le minimum est $2^{gr},27$ et $2^{gr},31$; le maximum s'élevait à $3^{gr},82$ et $4^{gr},912$.

On serait porté à croire que la teneur en principes minéraux augmente en même temps que la richesse des pommes en sucre et la richesse du cidre en alcool. Ce qu'il faut retenir de ces résultats, c'est que beaucoup de cidres fournissent une proportion de cendres inférieure à $2^{gr},8$, et nous voyons même des cidres purs ne donner que la proportion de $1^{gr},70$ par litre, indiquée comme caractéristique des cidres additionnés d'eau.

Digitized by Google

De la constitution des matières minérales du cidre.

L'étude de la composition des cendres fournies par les cidres présente un intérêt sérieux au point de vue scientifique, en même temps qu'elle peut donner des indications sur leur pureté.

1° Nous avons recherché si cette composition présente des caractères distinctifs constants malgré les différences de provenance.

2° Nous avons poursuivi la même étude sur les pommes, et nous avons reconnu que la nature du sol ne modifie pas sensiblement la composition de leurs cendres.

3° Nous avons signalé les différences qui existent pour le pommier entre les cendres du fruit et celles des feuilles et du bois.

Quand il s'agit de déterminer la quantité de cendres qu'un cidre fournit, il suffit d'opérer sur 100^{cc}; un demi-litre est nécessaire quand on veut faire l'analyse complète des cendres.

Voici les caractères communs qu'elles présentent, quelle que soit la provenance du cidre.

1° La majeure partie des cendres est soluble dans l'eau; leur richesse en sels solubles est de 80 à 92 pour 100.

2° Les sels solubles sont presque entièrement constitués par des sels de potasse; aussi le poids de potasse n'a-t-il jamais été inférieur à la moitié du poids total des matières minérales. Le plus souvent il est resté compris entre 51 et 60 pour 100; dans deux cas, nous l'avons vu atteindre une proportion de 62 et même de 65 pour 100. La soude n'y existe qu'en minime proportion; on n'y rencontre pas de chaux.

3° Les deux acides qui dominent dans les sels solubles sont l'acide phosphorique et surtout l'acide carbonique. Le dosage direct de l'acide carbonique a été effectué par le

Digitized by Google

procédé de M. Schlœsing. Le plus souvent son poids varie de 22 à 29 pour 100 de celui des cendres. Ce fait prouve que, dans les cidres, la majeure partie de la potasse existe à l'état de sels à acides organiques. La proportion des chlorures est toujours faible.

2° L'acide phosphorique se partage entre la partie soluble et la portion insoluble des cendres. Son poids total varie de 4, 3 à 10 pour 100 de celui des cendres, soit en valeur absolue de $0^{gr},118$ à $0^{gr},240$. La présence des phosphates parmi les sels solubles prouve que la chaux et la magnésie n'existent dans les cidres qu'en proportion insuffisante pour saturer l'acide phosphorique pendant l'incinération et, par suite, qu'il ne doit pas y avoir de carbonates en proportion sensible dans la partie insoluble des cendres. Le poids total des deux bases, chaux et magnésie, est inférieur au dixième de celui des cendres; il reste compris entre 4,5 et 9,8 pour 100. La magnésie est en général en quantités au moins égales à celles de la chaux.

Ces faits ont été observés sur des cidres de diverses provenances. Voici les résultats obtenus pour un certain nombre de ceux dont nous avons précédemment donné la composition. Ils sont exprimés en grammes et sont rapportés à 1^{lit} de liquide :

Digitized by Google

Provenances.		Silice.	Acide phospho-rique.	Acide sul-furique.	Chlore.	Oxyde de fer et alumine.	Chaux.	Magnésie.	Potasse.	Soude.	Cendres totales.
Ille-et-Vilaine.		gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Cidre de Bédange.	Cendres insolubles....	0,017	0,081	»	»	0,017	0,050	0,037	»	»	1,805
	» solubles.....	»	0,148	0,145	0,023	»	»	»	0,970	0,020	
Cidre de Gilet-Rouge.	Cendres insolubles....	0,006	0,105	»	»	0,010	0,092	0,117	»	»	2,207
	» solubles.....	»	0,091	0,070	0,095	»	»	»	1,086	0,095	
Cidre de pommes d'Avranches.	Cendres insolubles....	0,010	0,088	»	»	0,015	0,042	0,080	»	»	1,980
	» solubles.....	»	0,117	0,065	0,020	»	»	»	1,113	0,021	
Orne.											
Cidre de pommes Feuillet.	Cendres insolubles....	0,007	0,080	»	»	0,013	0,074	0,038	»	»	2,242
	» solubles.....	»	0,046	0,063	0,014	»	»	»	1,465	0,014	
Cidre de pommes Moussette.	Cendres insolubles....	0,017	0,079	»	0,022	0,040	0,065	0,075	»	»	2,880
	» solubles.....	»	0,046	0,086	»	»	»	»	1,712	0,018	
Eure.											
Marin-Onfroy		0,008	0,241	0,050	0,006	0,020	0,090	0,090	1,302	0,018	2,287
Seine-Inférieure		0,020	0,225	»	»	»	0,100	0,150	1,730	0,015	2,787
Calvados		0,012	0,220	»	»	»	0,075	0,070	1,775	0,055	»
Côtes-du-Nord		0,020	0,145	»	»	»	0,075	»	1,977	0,040	2,265
Loire-Inférieure		0,025	0,078	»	»	»	0,195	»	1,240	»	»
Ille-et-Vilaine.											
Feins		0,017	0,132	»	»	»	0,090	0,080	1,100	0,042	1,975
Baguer-Pican		0,028	0,192	»	»	»	0,032	»	1,080	0,040	1,920
Gennes-sur-Seiche		0,010	0,147	»	»	»	0,030	0,150	1,015	»	1,900
Bruc		0,012	0,100	»	»	»	0,070	0,090	1,235	0,090	2,087

Digitized by Google

Matières minérales des pommes, du bois et des feuilles de pommier.

Les pommes pouvant fournir en moût 90 à 95 pour 100 de leur poids, on comprend que leur composition, au point de vue des matières minérales, doive peu se différencier de celle du cidre. Il y avait cependant intérêt à connaître comment ces principes se partagent entre le moût et le marc, et à rechercher sur le fruit même l'influence de la composition du sol. Les pommes analysées provenaient d'arbres développés, les uns dans des terrains schisteux ou granitiques, les autres dans les terres calcaires du marais de Dol.

Nous avons reconnu que les pommes pouvaient présenter des richesses très variables au point de vue des matières minérales, mais que la composition de leurs cendres présente des caractères généraux constants.

Le poids des cendres a varié de $2^{gr},105$ à $4^{gr},47$ par kilogramme de fruit.

	Proportion pour 100 du poids des cendres.
La partie soluble est voisine de.....	80
L'acide phosphorique varie de.....	7,6 à 16
La potasse de'.....	44 à 58
Chaux et magnésie ensemble.....	7,3 à 14

La magnésie présente toujours un poids relativement important et qui dépasse même souvent celui de la chaux.

La présence du calcaire dans le sol ne modifie pas sensiblement la composition des cendres.

Dans l'extraction du jus, la plus grande partie de la potasse se retrouve dans le moût, tandis que le marc conserve plus de chaux qu'il n'en passe dans le jus.

Le Tableau suivant donne, par kilogramme de fruits, de bois ou de feuilles, la quantité de substances minérales trouvée par l'analyse :

Digitized by Google

Nom des pommes et provenance.		Silice.	Acide phosphorique.	Acide sulfurique.	Chlore.	Oxyde de fer et alumine.	Chaux.	Magnésie.	Potasse.	Soude.	Cendres totales.
Eure.		gr	gr				gr	gr	gr	gr	gr
Marin-Onfroy		0,028	0,298	»	»	»	0,114	0,085	1,532	0,152	»
Cazo		0,047	0,265	»	»	»	0,076	0,150	1,324	0,070	2,346
Morbihan.											
Moet		0,061	0,263	»	»	»	0,090	0,123	1,300	0,082	1,919
Montenaux gris. (Marais de Dol.)		0,081	0,418	»	»	»	0,182	0,163	2,509	0,086	4,471
Pommes blanches. (Marais de Dol.)		0,012	0,199	»	»	»	0,122	0,140	0,976	0,058	2,105
Pommes de Cherrueix. (Marais de Dol.)	Jus	0,046	0,110	»	»	»	0,029	0,139	0,942	0,052	1,318
	Marc	0,043	0,150	»	»	»	0,133	0,098	0,463	0,040	0,927
	Pomme	0,089	0,260	»	»	»	0,162	0,237	1,405	0,092	2,245
Rouge-Villeneuve. (Marais de Dol.)	Jus	0,062	0,091	»	»	»	0,062	0,125	1,027	0,084	1,968
	Marc	0,031	0,144	»	»	»	0,106	0,144	0,526	0,056	1,125
	Pomme	0,093	0,235	»	»	»	0,168	0,269	1,553	0,140	3,093
Pommes vertes. (Marais de Dol)		0,058	0,255	»	»	»	0,184	0,184	1,559	0,078	3,187
Ille-et-Vilaine.											
Doux-Crasseux. (Terrain granitique)		0,105	0,344	»	»	»	0,161	0,140	1,487	0,071	3,056

Digitized by Google

Nom et provenance.		Silice.	Acide phospho-rique.	Acide sul-furique.	Chlore.	Oxyde de fer et alumine.	Chaux.	Magnésie.	Potasse.	Soude.	Cendres totales.
Ille-et-Vilaine.		gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Bédanges.	Terrain granitique...	0,014	0,407	»	»	»	0,145	0,101	1,917	0,090	3,349
	» schisteux....	»	0,408	»	»	»	0,145	0,087	1,284	0,091	2,434
Bois du pommier.		0,190	0,783	»	»	»	10,690	1,036	2,285	»	»
Pommes. (Terrain granitique.)	Cendres insolubles....	0,033	0,199	»	»	0,022	0,144	0,243	»	»	3,030
	Cendres solubles.....	»	0,105	0,140	»	»	»	0,121	1,347	0,065	
	Total.....		0,304					0,364			
Bois du pommier.	Cendres insolubles....	0,193	1,528	»	»	0,198	9,444	1,224	»	»	20,720
	» solubles.....	»	»	0,313	»	»	»	0,072	2,000	0,076	
Feuilles du pommier.	Cendres insolubles....	0,798	1,516	»	»	0,360	6,687	3,018	»	»	21,320
	» solubles	»	»	0,557	0,348	»	»	0,232	3,796	0,112	

Digitized by Google

A l'examen du Tableau précédent, on peut constater qu'il existe une différence complète au point de vue de la composition des cendres entre la pomme d'une part, le bois et les feuilles d'autre part. L'analyse a porté sur le bois de l'année. La proportion de cendres y est beaucoup plus élevée que dans le fruit, puisqu'elle est voisine de 2 pour 100. La partie insoluble forme les deux tiers ou les quatre cinquièmes de la masse totale, la chaux et la magnésie y dominent à l'état de phosphates et de carbonates. Dans la partie soluble, on ne retrouve pas d'acide phosphorique.

Enfin, si l'on compare les feuilles au bois, on voit diminuer la proportion de chaux et croître la teneur en potasse et en magnésie.

De l'emploi de l'alcoomètre et du densimètre pour caractériser les cidres.

Dans beaucoup de circonstances, soit qu'il s'agisse d'acheter, de vendre ou d'expédier un cidre, soit que l'on veuille suivre les transformations qu'un liquide subit par la fermentation, il est utile de se rendre compte rapidement de sa nature et de son identité, et de la fixer par des nombres, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à une analyse complète.

Nous avons vu que l'indication de la richesse en alcool est loin de fournir un renseignement; mais, si au titre alcoolique on joint la densité à 15°, on fournit deux données qui seront suffisantes toutes les fois que l'on se trouvera en présence d'un cidre pur.

La dégustation suffit pour renseigner sur la présence d'une proportion notable d'acide acétique; cependant, dans beaucoup de cas, il ne serait pas inutile de joindre aux deux nombres précédents le titre acidimétrique.

Un liquide, tel que le cidre, qui conserve des propor-

Digitized by Google

tions de sucre variables au moment où on le livre à la consommation diffère notablement du vin et sa densité doit, d'un échantillon à l'autre, présenter des variations que l'on ne rencontre pas pour ce dernier liquide.

Lorsqu'on se trouve en présence de cidres parés, dont la fermentation est complètement achevée, et qui ne contiennent plus qu'une quantité minime de sucre, on voit la densité devenir inférieure à celle de l'eau, et le poids du litre descendre jusqu'à 995^{gr}. Dans ce cas, le cidre est l'analogue du vin ; la présence de l'alcool a pour effet de diminuer la densité du mélange au point de contrebalancer et au delà l'influence des principes extractifs solides qui sont en dissolution dans la liqueur.

Très souvent aussi la densité est supérieure à 1000 à cause de la présence d'une quantité notable de principes sucrés.

Le nombre qui exprime le poids du litre est donc la résultante de deux effets inverses : 1° celui qui résulte de la richesse en alcool et qui consiste en une diminution correspondante de la densité du mélange ; 2° celui qui dépend de la proportion des matières sucrées et des autres principes extractifs.

C'est pour ces motifs que dans les analyses précédentes, après avoir déterminé la densité du liquide à l'état normal, nous avons pris celle du cidre privé d'alcool. Dans ce but, on a soumis le liquide à la distillation, comme s'il s'agissait de mesurer son titre en alcool, et l'on a ramené par une addition d'eau le volume du résidu au volume primitif. Dans ces conditions, l'indication fournie par l'aréomètre ne dépend plus que de la proportion des principes extractifs en dissolution. Il est important de la connaître, parce qu'elle permet de déterminer approximativement le poids d'extrait que donnerait le cidre par évaporation.

Nous avons reconnu qu'il n'est pas nécessaire d'effec-

Digitized by Google

tuer un essai spécial pour obtenir la densité que le liquide fournirait s'il était privé d'alcool. Il suffit d'ajouter à la densité exprimée en grammes un nombre qui est proportionnel à la teneur en alcool; ce nombre est fourni par l'une des deux formules suivantes : soit t la proportion d'alcool en centièmes; le nombre de grammes à ajouter à la densité primitive du cidre est :

De 0 à 5 pour 100 ..... $n = 1,4 \times t - 0,1$
De 5 à 9 » ..... $n = 1,4 \times t - 0,2$

C'est à très peu près la quantité qu'il faudrait ajouter à la densité d'un mélange d'eau et d'alcool pour obtenir la densité de l'eau.

Voici un certain nombre de résultats qui permettent d'apprécier le degré d'approximation que l'on obtient ainsi :

Proportion d'alcool. — Pour 100.	Densité primitive.	Densité après enlèvement de l'alcool.	Densité calculée.
7,8	999	1010,0	1010,5
7,6	997	1007,6	1007,3
6,8	999	1008,4	1008,3
6,7	1019,8	1028,6	1028,9
6,5	1001,6	1010,4	1010,5
5,8	1000,0	1007,7	1007,9
5,3	1006,9	1014,3	1014,2
4,7	1010,2	1016,5	1016,6
4,7	1000,4	1006,6	1006,8
4,2	1012,0	1017,9	1017,8
3,9	1015,3	1020,8	1020,6
3,75.....	1039,2	1044,4	1044,3
3,60.....	1030,5	1035,5	1035,4
3,50.....	1020,7	1025,1	1025,4
2,40.....	1027,8	1031,0	1031,0

Digitized by Google

Nous insisterons de nouveau sur les précautions à prendre pour la détermination d'un liquide, tel que le cidre, qui est chargé d'acide carbonique. Dans tous les cas, nous avons eu soin de soumettre le liquide à la filtration. Dans son passage à travers le filtre, il subit le contact de l'air sur une surface assez grande et pendant un temps suffisant pour perdre tout excès d'acide carbonique, de sorte qu'on ne voit aucune bulle de gaz apparaître à la surface des corps qu'on y plonge.

Nous supposons aussi que les densités ont été déterminées à la température de 15°. On ne doit pas oublier que les nombres fournis par un densimètre ne peuvent être comparés entre eux qu'à la condition d'avoir été obtenus à la même température. On est souvent obligé d'opérer à des températures différentes; dans ce cas, on prend la température du liquide et l'on fait subir une correction au nombre trouvé.

En prenant comme point de départ les résultats de l'analyse directe des cidres, nous avons dressé une Table donnant approximativement le poids des substances en dissolution dans le liquide, lorsqu'on connaît sa densité à 15° après enlèvement de l'alcool. Les nombres contenus dans cette Table peuvent être obtenus à l'aide de la formule suivante : nous désignons par p le poids en grammes des matières extractives, par d la densité corrigée représentant à 15° le poids en grammes du titre du liquide privé d'alcool

$$p = 16^{gr},7 + 2,51\,(d - 1006).$$

Cette formule représente une première approximation. Elle pourra se trouver légèrement modifiée quand on connaîtra la composition d'un plus grand nombre d'échantillons de cidres.

Les nombres suivants donneront une idée du degré d'approximation que l'on peut obtenir ainsi :

Digitized by Google

Densité corrigée trouvée.	Extrait trouvé.	Extrait calculé.
	gr	gr
1006,6.....	19,2	18,2
1007,7.....	21,0	21,0
1009,3.....	24,7	24,9
1012,5.....	33,6	33,0
1015,6.....	40,1	40,7
1016,5.....	42,0	43,0
1017,0.....	44,9	44,2
1017,6.....	45,5	45,7
1019,4.....	49,2	50,2
1020,0.....	51,5	51,7
1021,3.....	55,3	55,3
1025,1.....	64,6	64,5
1027,7.....	69,6	70,9
1028,6.....	73,7	73,3
1030,3.....	78,9	77,8
1033,1.....	86,6	85,0
1036,5.....	93,6	93,5

Dans le poids de l'extrait se trouvent réunis le sucre et les autres principes extractifs. Pour compléter les renseignements utiles à faire connaître au point de vue de la pureté du cidre, il faudrait déterminer directement la teneur en sucre, afin d'avoir par différence le poids des matières non alcoolisables.

Le poids de l'extrait déterminé directement ou à l'aide de la Table précédente ne saurait en aucun cas permettre de discerner si un cidre est pur ou non. Le poids de l'extrait que l'on pourrait obtenir ainsi serait encore très approché de celui qu'on trouverait à l'aide de la balance même pour des cidres additionnés d'eau, d'alcool et de sucre.

Le poids des principes extractifs autres que le sucre se

Digitized by Google

tient entre certaines limites, mais il n'est pas constant. Il varie d'une région à l'autre; plus élevé dans les cidres des départements du Calvados et de la Seine-Inférieure, il est moindre dans ceux de l'Ille-et-Vilaine. Ce poids paraît aussi d'autant plus faible que le cidre a subi une fermentation plus complète. Souvent dans les cidres purs dont la densité corrigée est inférieure à 1020, la différence entre le poids de l'extrait et celui des matières sucrées est inférieure à 20^{gr} par litre, tandis qu'elle se trouve comprise entre 20^{gr} et 30^{gr} pour les liquides de densité plus forte.

Digitized by Google

SUR LA RELATION QUI LIE L'EFFET PELTIER A LA DIFFÉRENCE DE NIVEAU POTENTIEL DE DEUX MÉTAUX EN CONTACT;

PAR M. P. DUHEM.

CHAPITRE I.

HISTORIQUE.

I. Les idées de Volta, précisées successivement par un grand nombre de physiciens, ont amené, après bien des discussions, à formuler la loi suivante :

Lorsque deux conducteurs de nature différente sont en contact l'un avec l'autre, et que l'équilibre électrique est établi sur le conducteur complexe formé par leur réunion, la fonction potentielle n'a pas, comme l'exigerait la théorie de Poisson, la même valeur en tous les points de ce conducteur complexe; constante à l'intérieur de chacun des deux corps, elle subit lorsqu'on passe de l'un à l'autre une variation qui dépend seulement de la nature des deux conducteurs et de leur température, et nullement de leur forme, de leur grandeur, de la forme et de la grandeur de la surface de contact, de la distribution électrique sur chacun d'eux.

La somme de la différence de niveau entre les corps A *et* B *et entre les corps* B *et* C *est égale à la différence de niveau entre les corps* A *et* C.

En 1834, Peltier découvrait qu'un courant qui parcourt un conducteur non homogène peut donner lieu, au voisinage des surfaces de séparation des diverses parties séparément homogènes, à des phénomènes calorifiques différents de ceux qu'il produit, en vertu de la loi de Joule,

Digitized by Google

Lenz et Becquerel, en traversant un conducteur homogène ; tandis que ces derniers phénomènes consistent toujours en un échauffement du conducteur, le phénomène thermique mis en évidence par Peltier change de signe lorsqu'on renverse le sens du courant. Le phénomène de Peltier est soumis à la loi suivante :

Lorsque l'électricité traverse la surface de contact de deux conducteurs de nature différente, il se produit au voisinage de cette surface de contact un phénomène thermique ; ce phénomène thermique change de signe lorsque le sens du mouvement électrique est renversé ; à des charges électriques égales transportées en sens inverse au travers de la même surface de contact, correspondent des phénomènes thermiques égaux en valeur absolue et de signe contraire ; la quantité de chaleur mise en jeu lorsqu'une charge électrique traverse la surface de contact de deux conducteurs est égale au produit de cette charge par un coefficient qui dépend uniquement de la nature des deux conducteurs et de la température.

La somme de la quantité de chaleur dégagée par le passage d'une charge au travers de la surface de contact des deux corps A *et* B *et de la quantité de chaleur dégagée par le passage de la même charge au travers de la surface de contact des deux corps* B *et* C *est égale à la quantité de chaleur que dégagerait le passage de la même charge au travers de la surface de contact des deux corps* A *et* C.

L'analogie évidente des lois des différences de niveau potentiel et des lois du phénomène Peltier a conduit les physiciens à supposer que ces deux ordres de phénomènes étaient essentiellement liés l'un à l'autre, et à chercher une formule capable d'exprimer cette relation. Ils ont cherché aussi à rattacher les deux catégories de phénomènes dont il s'agit aux propriétés des courants thermo-

Digitized by Google

électriques. Les efforts tentés dans ces voies ont été nombreux; les solutions auxquelles ils ont conduit ont été fort diverses et fort discordantes, en sorte qu'il y a en Physique peu de parties aussi souvent étudiées et cependant demeurées aussi obscures que celle qui traite des courants thermo-électriques, du phénomène de Peltier, des différences de niveau potentiel et des relations mutuelles de ces divers effets. Avant de tenter nous-mêmes de donner une solution du problème, examinons rapidement celles qui ont été proposées jusqu'ici, en nous bornant à examiner celles de ces solutions qui dérivent des principes de la Thermodynamique.

II. Sir W. Thomson (1) aborda le premier l'étude de la relation qui existe entre le phénomène de Peltier et la force électromotrice d'une chaîne thermo-électrique. Le raisonnement employé par lui n'était peut-être point entièrement satisfaisant; on pouvait douter de la légitimité de l'application du principe de Carnot sur laquelle reposait l'analyse de l'illustre physicien; mais hâtons-nous de dire que les conclusions de cette analyse ont été adoptées en général, et qu'elles sont aujourd'hui enseignées dans tous les Traités de Physique français.

Ces conclusions sont d'ailleurs résumées dans une formule extrêmement simple.

Lorsqu'une charge électrique dq passe du conducteur A au conducteur B, elle dégage au voisinage de la surface de contact une quantité de chaleur

$$(1) \qquad L\,dQ = (\eta_A - \eta_B)\,dq,$$

η_A étant une quantité qui dépend uniquement de la nature du corps A et de la température, et η_B étant une quantité

(1) Sir W. Thomson, *On a mechanical theory of thermo-electric currents* (*Philosophical Magazine*, 4e série, t. III, p. 529; 1852).

Digitized by Google

qui dépend uniquement de la nature du corps B et de sa température.

Si, avec les corps A et B, on forme un couple thermo-électrique; si T_0 et T_1 sont les températures absolues des deux soudures de ce couple, la force électromotrice de ce couple a pour valeur

$$(2) \qquad \mathcal{E} = E \int_{T_0}^{T_1} \frac{\tau_A(T) - \tau_B(T)}{T} dT,$$

E étant l'équivalent mécanique de la chaleur; cette formule peut encore s'écrire, en supposant la température T_0 maintenue fixe,

$$(3) \qquad L(T_1) = AT_1 \frac{d\mathcal{E}}{dT_1},$$

A étant l'équivalent calorifique du travail.

Indépendamment de ces formules, le Mémoire de sir W. Thomson renfermait une découverte fort importante: c'est que le dégagement de chaleur produit pendant l'unité de temps par un courant d'intensité I dans un segment de conducteur infiniment court et de température variable est donné non pas par la formule

$$dQ = AI^2 dR,$$

dR étant la résistance du segment considéré, ainsi que l'exigerait la loi de Joule, mais par la formule

$$dQ = AI^2 dR + \sigma I dT,$$

dT étant la variation que subit la température lorsqu'on passe d'un bout à l'autre du segment, et σ étant une quantité qui dépend de la nature du conducteur et de la température T. Cette remarquable proposition a été vérifiée expérimentalement par sir W. Thomson d'abord, puis par d'autres physiciens.

Dans l'important Mémoire dont nous venons d'indiquer les principaux résultats, sir W. Thomson s'est contenté

Digitized by Google

de relier la force électromotrice des piles thermo-électriques au phénomène de Peltier; il n'a donné aucune indication sur les relations qui peuvent exister entre ces deux genres de phénomènes et les différences de niveau potentiel au contact de deux conducteurs.

III. M. Clausius (1) chercha à relier ensemble ces trois quantités : différence de niveau potentiel, phénomène de Peltier, force électromotrice thermo-électrique.

Il admet en principe les propositions suivantes :

1° La chaleur mise en jeu dans le phénomène de Peltier mesure le travail que produisent dans le transport de l'électricité d'un côté à l'autre de la surface les actions électriques données par les lois de Coulomb.

Si V_A et V_B sont les niveaux potentiels à l'intérieur des corps A et B, lorsque la charge dq passe de l'intérieur du corps A à l'intérieur du corps B, le travail effectué par les forces données par les lois de Coulomb a pour valeur

$$\varepsilon(V_A - V_B)\,dq,$$

ε étant une constante positive qui dépend de l'unité choisie pour mesurer les charges électriques, et qui est égale à 1 dans le système électrostatique.

D'autre part, si Θ_A, Θ_B désignent deux quantités qui dépendent de la nature des corps A et B et de la température, les lois des différences de niveau peuvent être exprimées par l'égalité

$$\varepsilon V_A + \Theta_A = \varepsilon V_B + \Theta_B. \tag{4}$$

La première hypothèse de M. Clausius peut donc être exprimée par l'égalité

$$L = A(\Theta_B - \Theta_A). \tag{5}$$

(1) R. Clausius, *Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die thermo-electrischen Erscheinungen* (*Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. XC, p. 513; 1853. — *Théorie mécanique de la chaleur*, traduit en français par F. Folie, t. II).

Digitized by Google

2° La force électromotrice d'un couple thermo-électrique est le produit par ε de l'excès de la différence de niveau potentiel à la soudure froide sur la différence de niveau potentiel à la soudure chaude; en sorte que si l'on pose pour abréger

$$D(T) = \theta_B(T) - \theta_A(T) \tag{6}$$

et si T_0 et T_1 sont les températures des soudures d'un couple thermo-électrique formé par les corps A et B, la force électromotrice de ce couple a pour valeur

$$\mathcal{E} = D(T_0) - D(T_1). \tag{7}$$

3° On peut appliquer le principe de Carnot aux dégagements de chaleur produits, en vertu de l'effet Peltier, aux deux soudures.

Ce dernier principe donne immédiatement, au moyen des égalités (5) et (6),

$$\frac{D(T_1)}{T_1} = \frac{D(T_0)}{T_0} = \lambda_B - \lambda_A, \tag{8}$$

λ_A et λ_B étant des quantités qui dépendent de la nature des corps A et B, mais qui sont indépendantes de la température.

L'égalité (7) devient alors

$$\mathcal{E} = (\lambda_B - \lambda_A)(T_0 - T_1). \tag{9}$$

Telles sont les relations fondamentales du Mémoire de M. Clausius, Mémoire dans lequel M. Clausius refuse d'admettre l'existence de l'effet Thomson, existence que l'expérience n'avait d'ailleurs pas encore démontrée.

IV. Les relations si simples données par M. Clausius entre le phénomène de Peltier, la différence de niveau potentiel et la force électromotrice thermo-électrique, ne sont malheureusement pas vérifiées par l'expérience.

L'égalité (5) permet, lorsqu'on a déterminé la gran-

Digitized by Google

deur de l'effet Peltier entre deux métaux, de calculer la valeur de la différence de niveau potentiel entre les deux métaux; la comparaison des nombres ainsi obtenus et des nombres obtenus par la mesure directe de la différence de niveau potentiel entre les deux métaux, manifeste la discordance la plus marquée; les nombres qui devraient être identiques ne sont souvent ni du même signe, ni du même ordre de grandeur; on en jugera aisément par le Tableau suivant que nous empruntons à M. Pellat (1).

Il donne, d'une part, la valeur en volts de la différence $\Theta_B - \Theta_A$ mesurée directement; de l'autre, la valeur de la même quantité déterminée par le phénomène de Peltier.

Métaux.		Valeur de $\Theta_B - \Theta_A$	
		par le phénomène	
A.	B.	de Peltier.	directement.
		volts	
Cuivre.	Fer.	+ 0,0029	+ 0,13
Cuivre.	Cadmium.	+ 0,0005	+ 0,57
Cuivre.	Zinc.	+ 0,0004	+ 0,75
Cuivre.	Bismuth.	— 0,0219	+ 0,22
Cuivre.	Antimoine.	+ 0,0055	+ 0,31

L'égalité (5), qui, d'après la théorie de M. Clausius, relie le phénomène de Peltier à la différence de niveau potentiel, n'est donc nullement d'accord avec l'expérience. Il en est de même de la relation, exprimée par l'égalité (7), entre la force électromotrice thermo-électrique et la température. D'après cette relation, si on laisse fixe la température T_0 de la soudure froide, et si l'on élève graduellement la température T_1 de la soudure chaude, la force électromotrice du couple thermo-électrique varie

(1) H. PELLAT, *Différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux métaux en contact* (*Annales de Chimie et de Phys.*, 5e série, t. XXIV, p. 130; 1881).

Digitized by Google

toujours dans le même sens, et ses variations sont proportionnelles aux accroissements de T_1. Or, si l'expérience fournit un certain nombre de couples qui suivent plus ou moins exactement cette loi, elle en fournit aussi qui s'en écartent de la manière la plus accentuée. Par exemple, pour le couple fer-cuivre, la force électromotrice thermo-électrique commence par augmenter en même temps que T_1, puis passe par un maximum, diminue et finit même par changer de signe : ce phénomène d'inversion est en contradiction formelle avec l'égalité (7).

V. En 1867, M. Le Roux a publié sur les phénomènes thermo-électriques un important Mémoire (1) ; bien que l'expérience tienne dans ce Mémoire la plus large place, il renferme cependant assez de vues théoriques pour qu'il ne nous soit pas permis de le passer sous silence.

Comme sir W. Thomson, M. Le Roux n'entend parler que de la relation qui existe entre les forces électromotrices thermo-électriques et les phénomènes thermiques découverts par Peltier et sir W. Thomson. Il ne s'occupe en aucune façon des différences de niveau potentiel au contact des corps de nature différente.

Partant de ce principe :

« Lorsque, dans un circuit, il se produit des absorptions ou des dégagements de chaleur qui sont proportionnels à l'intensité du courant qui parcourt ce circuit, et qui, par conséquent, changent de signe avec le sens du courant, ces effets correspondent proportionnellement à des forces électromotrices favorisées ou vaincues, et qui ont évidemment pour sièges les points où se manifestent ces absorptions ou ces dégagements de chaleur. »

---

(1) F.-P. Le Roux, *Recherches sur les courants thermo-électriques.* Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 20 avril 1866. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 201 ; 1867.)

Digitized by Google

M. Le Roux arrive, en faisant seulement entrer en ligne de compte les phénomènes thermiques produits au voisinage des contacts entre métaux différents, en vertu de l'effet Peltier et en négligeant les phénomènes analogues qui sont produits, d'après sir W. Thomson, entre les parties inégalement chaudes d'un même métal, à énoncer les conclusions suivantes :

« 1° Il existe une force électromotrice au point de jonction de deux conducteurs hétérogènes.

» 2° En mesurant en calories l'effet Peltier produit à la jonction de deux métaux par un courant d'intensité connue on peut avoir la mesure de la force électromotrice qui existe à cette jonction.

» 3° L'effet Peltier est une fonction de la température, ..., et par conséquent il existe aux soudures chaude et froide d'un circuit composé de deux métaux des forces électromotrices différentes ; leur différence correspond au sens du courant thermo-électrique fourni par ce couple.....

» 4° Les forces électromotrices aux soudures doivent être pour toutes les substances une même fonction de la température, multipliée par un facteur dépendant uniquement de la nature des métaux juxtaposés. »

Les trois premières conséquences peuvent, avec la notation dont nous faisons usage, s'exprimer par l'égalité

$$(10) \qquad \mathcal{E} = E\left\{[\eta_A(T_1) - \eta_B(T_1)] - [\eta_A(T_0) - \eta_B(T_0)]\right\},$$

qui remplace, dans la théorie de M. Le Roux, l'égalité (2) de la théorie de sir W. Thomson. Cette égalité (10) peut encore s'écrire

$$(11) \qquad \frac{dL(T_1)}{dT_1} = A\frac{d\mathcal{E}}{dT_1}.$$

La dernière conclusion peut s'écrire

$$(12) \qquad \eta_A(T) - \eta_B(T) = (\mu_A - \mu_B) f(T),$$

Digitized by Google

$f(T)$ étant une fonction de la température qui est la même pour toutes les substances, et μ_A, μ_B deux quantités qui dépendent de la nature des corps A, B, et non de la température.

En vertu de la formule (12), la formule (10) devient

$$\mathcal{C} = E(\mu_A - \mu_B)[f(T_1) - f(T_0)].$$

Cette formule n'est pas compatible avec ce que l'expérience nous apprend de la marche si différente des divers couples thermo-électriques; aussi M. Le Roux est-il obligé de faire appel à l'existence de l'effet Thomson. « Il est probable, dit-il, que les forces électromotrices de l'espèce Peltier ne diminuent dans aucun couple avec la température; l'inversion ne serait donc due qu'à des forces électromotrices de l'espèce Thomson; enfin, ces dernières n'ont généralement qu'une influence tout à fait secondaire dans la production des courants manifestés par les couples les plus énergiques. » L'introduction de cette correction fait disparaître la netteté qu'offraient auparavant les propositions énoncées par M. Le Roux; il est impossible d'exprimer sous la forme précise d'une équation la relation qui, dans l'opinion de cet auteur, existe entre la force électromotrice thermo-électrique et le phénomène de Peltier.

D'ailleurs, les conclusions données par M. Le Roux avant l'introduction de cette correction, conclusions résumées par la formule (11), sont, nous l'avons dit, en discordance avec la formule (3) de sir W. Thomson. Or cette formule (3) a été avec succès soumise au contrôle de l'expérience par M. Bellati pour le couple fer-cuivre, et par M. Bouty pour le couple cuivre-sulfate de cuivre. M. Edlund avait déjà démontré la proportionnalité de L à $\frac{d\Sigma}{dT}$ dans le cas où T est maintenu constant.

Digitized by Google

VI. En 1874, M. Budde (1) chercha à transformer la théorie de M. Clausius de manière à la mettre d'accord avec les faits. M. Clausius a adopté cette transformation et l'a exposée d'une manière très complète dans la seconde édition de sa *Théorie mécanique de la chaleur* (2).

M. Clausius avait émis, en 1853, l'idée, contraire à la manière de voir de sir W. Thomson, que l'électricité, en passant d'un conducteur à un conducteur de même nature, mais de température différente, ne produisait aucun autre phénomène thermique que le phénomène réglé par la loi de Joule, *à moins cependant que la différence de température n'entraînât une différence de structure moléculaire du conducteur*. Selon M. Clausius, c'est à de semblables changements de structure moléculaire qu'il fallait demander la raison des désaccords que sa théorie présentait avec l'expérience.

C'est cette idée de M. Clausius que M. Budde a soumise au calcul. Le changement continu de structure moléculaire qu'éprouve chacun des deux conducteurs d'un couple thermo-électrique, lorsque la température varie, entraîne tout le long de chacun de ces conducteurs un phénomène de Peltier continu, différent comme origine, mais semblable dans ses manifestations au phénomène de sir W. Thomson. Il figure dans les équations de M. Budde comme l'effet Thomson figure dans les équations de ce physicien, et M. Budde se trouve ainsi amené à la même forme que sir W. Thomson pour la relation qui lie l'effet Peltier et la force électromotrice d'un couple thermo-élec-

---

(1) BUDDE, *Thermo-electrische Studien.* (*Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* t. CLIII, p. 343; 1874).

(2) R. CLAUSIUS, *Die mechanische Wärmetheorie.* Zweite Auflage, zweiter Band. *Die mechanische Behandlung der Electricität.* (Braunschweig, 1879), p. 193 et seqq.

Digitized by Google

trique. Cette relation est l'équation (3)

$$L_1 = AT_1 \frac{d\mathcal{E}}{dT_1}.$$

Mais, tandis que sir W. Thomson laisse entièrement de côté la considération des différences de niveaux potentiels au contact de deux substances différentes, M. Budde admet, comme M. Clausius, la proportionnalité de l'effet Peltier à la différence de niveau potentiel, proportionnalité exprimée par l'égalité

$$L = A(\theta_B - \theta_A). \tag{5}$$

D'après cette égalité (5), l'égalité (3) donne à M. Budde la relation suivante entre les différences de niveau potentiel et les forces électromotrices thermo-électriques :

$$D(T_1) = AT_1 \frac{d\mathcal{E}}{dT_1}. \tag{13}$$

Il va sans dire que toutes les contradictions que rencontre la loi de la proportionnalité de l'effet Peltier aux différences de niveau potentiel sont autant d'objections à la théorie de M. Budde.

VII. Peu de temps après ce Mémoire de M. Budde, M. Kohlrausch a proposé une théorie des phénomènes thermo-électriques (1), fondée sur des hypothèses fort différentes de celles admises jusqu'à lui. Ces hypothèses consistent essentiellement à se représenter la chaleur et l'électricité comme deux substances liées l'une à l'autre, de telle sorte qu'il soit impossible de transporter d'un point à un autre d'un corps une certaine quantité de l'une sans transporter en même temps une quantité proportionnelle

(1) KOHLRAUSCH, *Ueber Thermoelektricität, Wärme und Elektricitätsleitung* (*Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, Bd. CLVI, p. 601; 1875).

Digitized by Google

de l'autre, le coefficient de proportionnalité dépendant de la nature du corps au sein duquel s'effectue le transport.

M. Budde (1) a soumis la théorie de M. Kohlrausch à une discussion soignée dont il a déduit les conséquences suivantes :

La théorie de M. Kohlrausch conduit pour les relations entre la force électromotrice thermo-électrique, la différence de niveau potentiel et l'effet Peltier aux mêmes conséquences que celle de M. Budde, conséquences exprimées par les égalités (3), (5) et (13). Mais, dans les conséquences auxquelles elle conduit, relativement aux phénomènes thermiques produits dans un conducteur homogène de température variable, se trouvent des propositions contraires au principe de l'équivalence de la chaleur et du travail.

VIII. En 1885, M. Lorentz (2) a publié, sur la théorie des phénomènes thermo-électriques, un important Mémoire dans lequel, par une série de raisonnements trop longue pour qu'il soit possible de la rapporter ici, il arrive à la formule

$$L_1 = -AT_1 \frac{dD(T_1)}{dT_1}, \tag{14}$$

qu'il regarde comme identique avec la formule (3) de sir W. Thomson et de M. Budde, tandis que rien ne démontre, dans les idées de sir W. Thomson, l'identité des deux formules (3) et (14), et que ces deux formules sont incompatibles dans les idées de M. Budde. M. Lorentz a obtenu cette formule sans rien supposer sur l'existence ou

(1) BUDDE, *Zur Theorie des thermo-electrischen Kräfte* (*Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXI, p. 277; 1884).

(2) H.-A. LORENTZ, *Sur l'application aux phénomènes thermo-électriques de la seconde loi de la théorie mécanique de la chaleur* (*Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XX, p. 129; 1885).

Digitized by Google

la non-existence d'une différence de niveau potentiel entre deux parties inégalement chaudes d'un même métal. Mais il regarde cette formule comme incompatible avec la formule (2) de sir W. Thomson si de semblables différences existent. La formule (2) et la formule (3) étant identiques, on peut à bon droit s'étonner de voir M. Lorentz regarder l'une comme identique à la sienne et l'autre comme incompatible avec la sienne.

La formule (14) a été également donnée, mais par inadvertance, par M. Gockel (1). M. Gockel, voulant citer la formule (3) de sir W. Thomson, y a fait figurer la quantité $D(T_1)$ à la place de la force électromotrice $\mathcal{E}_1$ et a ainsi écrit non la formule (3), mais la formule (14).

IX. Dans un récent Mémoire qui a pour but de répondre au travail de M. Lorentz, M. Budde (2) renonce à la proportionnalité de l'effet Peltier et de la différence de niveau potentiel au contact de deux métaux. Si V_a et V_b sont les niveaux potentiels de deux métaux en contact, il admet que le coefficient L de l'effet Peltier a pour valeur

$$L = -A\varepsilon(V_b - V_a) - A(c_b - c_a);$$

c_a est un coefficient particulier au métal a; M. Budde lui donne le nom d'*énergie calorifique spécifique de l'électricité au sein du métal a*; c_b est un coefficient analogue relatif au métal b.

Posant alors

$$\chi = V + \frac{c}{\varepsilon},$$

M. Budde admet que cette fonction χ doit être, dans la

(1) Gockel (*Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXIV, p. 618).

(2) Budde, *Zur Theorie des Zusammenhangs von Wärme und Electricität, I. Thermoelectricität der Metalle* (*Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXX, p. 664; 1887).

Digitized by Google

théorie développée antérieurement par M. Clausius et par lui, substituée à la fonction potentielle V. Si donc on pose

$$\Delta(T) = (\varepsilon V_a + c_a) - (\varepsilon V_b + c_b) = \varepsilon(\chi_a - \chi_b),$$

la relation entre l'effet Peltier et la quantité $\Delta(T)$ sera donnée par

$$L = A\Delta(T).$$

La relation entre la quantité $\Delta(T)$ et la force électromotrice qui sera donnée par

$$\Delta(T_1) = T_1 \frac{d\mathcal{E}}{dT_1}.$$

La relation entre l'effet Peltier et la force électromotrice thermo-électrique restera

$$L(T) = AT_1 \frac{d\mathcal{E}}{dT_1}.$$

X. Il ne nous reste plus, pour terminer cette esquisse rapide des principales tentatives faites pour découvrir les relations des divers phénomènes qui se produisent au contact de deux conducteurs, qu'à mentionner un travail de M. Potier. Admettant en principe la proportionnalité de l'effet Peltier à la différence de niveau potentiel au contact, M. Potier démontre directement que la différence de niveau potentiel est proportionnelle à la température absolue du contact, conséquences conformes aux idées émises en 1853 par M. Clausius, mais contraires à l'expérience. De ce que cette conséquence est contraire à l'expérience, M. Potier conclut que la différence de niveau potentiel de deux métaux reliés l'un à l'autre par un fil ayant même nature que l'un d'eux ne doit pas être constante, elle dépend de la quantité d'électricité dont ils sont chargés, et l'on doit admettre qu'il s'y produit, sans doute par l'action du milieu ambiant, un phénomène analogue à la polarisation des électrodes.

Digitized by Google

XI. En terminant cette revue des principales théories des phénomènes thermo-électriques, nous sera-t-il permis de faire observer l'extraordinaire confusion qui règne dans cette question ? Il suffit, pour rendre cette confusion encore plus sensible, de jeter les yeux sur le Tableau suivant, où nous avons, réunies, les formules proposées pour les diverses relations dont la réunion doit constituer cette théorie. Voici ce Tableau :

1° *Relation entre la force électromotrice thermo-électrique et l'effet Peltier.*

(3) $L(T_1) = AT_1 \frac{d\varepsilon}{dT_1}$ (THOMLON, BUDDE, KOHLRAUSCH).

(11) $\frac{dL(T_1)}{dT_1} = A \frac{d\varepsilon}{dT_1}$ (CLAUSIUS, LEROUX).

2° *Relation entre l'effet Peltier et la différence de niveau potentiel.*

(5) $L(T) = A\,D(T)$ (CLAUSIUS, BUDDE, POTIER).

(14) $L(T) = -AT \frac{d\,D(T)}{dT}$ (LORENTZ.)

3° *Relation entre la différence de niveau potentiel et la force électromotrice thermo-électrique.*

(7) $\varepsilon = D(T_0) - D(T_1)$ [CLAUSIUS, LEROUX, LORENTZ (?)].

(13) $D(T) = T \frac{d\varepsilon}{dT_1}$ (BUDDE).

Dans ce grand nombre de formules, que toutes les formules exactes soient renfermées, c'est ce qui ne surprendra personne, mais la question qui se pose est de distinguer quelles sont les formules exactes et quelles sont celles qui doivent être rejetées. C'est l'objet du présent travail.

Digitized by Google

CHAPITRE II.

RELATION ENTRE L'EFFET PELTIER ET LA DIFFÉRENCE DE NIVEAU POTENTIEL.

I. J'ai déjà indiqué en un autre Mémoire (¹) les principes dont je vais faire usage en celui-ci ; je vais rappeler brièvement quels sont ces principes.

Le travail non compensé produit dans une modification isothermique quelconque d'un système soumis à une pression normale, uniforme et constante, est la variation changée de signe de la quantité

$$\Phi = E(\Upsilon - T\Sigma) + P\sigma, \tag{1}$$

E étant l'équivalent mécanique de la chaleur ;
Υ l'énergie interne du système ;
T la température absolue ;
Σ l'entropie du système ;
P la pression en un point de la surface qui limite le système ;
σ le volume du système.

Cette quantité Φ est le *potentiel thermodynamique sous pression constante* du système. La quantité

$$\mathcal{F} = E(\Upsilon - T\Sigma) \tag{2}$$

en est le *potentiel thermodynamique interne*.

On peut démontrer en toute rigueur la proposition suivante :

Si un système est électrisé et si les seules actions mécaniques que les divers éléments de ce système exercent les uns sur les autres sont les forces données par la loi de

(¹) *Le Potentiel thermodynamique et ses applications*. Paris, Hermann, 1886.

Digitized by Google

Coulomb, le potentiel thermodynamique interne de ce système est donné par la formule

$$(3)\quad \mathcal{F} = E(U - TS) + W + \Theta_a q_a + \Theta_b q_b + \ldots + \Theta_l q_l,$$

dans laquelle U représente l'énergie interne que posséderait le système si chacun des éléments qui le constituent, conservant sa température, sa densité, son état physique et chimique, sa position, était ramené à l'état neutre ;

S représente l'entropie que posséderait le système dans les circonstances que nous venons d'indiquer.

W représente le potentiel électrostatique, défini par l'égalité

$$W = \varepsilon \mathrm{S} \frac{qq'}{r},$$

ε étant une constante positive, q, q' deux charges électriques élémentaires du système, r la distance qui sépare les points où ces charges sont concentrées et le signe S représentant une sommation qui s'étend à tous les points du système pris deux à deux ;

a, b, c, ..., l sont les corps séparément homogènes dont se compose le système ;

Θ_a, Θ_b, ..., Θ_l sont des quantités qui dépendent respectivement de la nature de chacun de ces corps ;

q_a, q_b, ..., q_l sont les charges électriques totales qui portent ces corps.

De ce résultat on déduit cette première conséquence :

Si deux conducteurs a et b, séparément homogènes et ayant tous deux la même température, sont en contact, soit directement, soit par l'intermédiaire d'autres conducteurs ayant la même température que les conducteurs a et b, et laissant comme eux circuler l'électricité sans éprouver de changement d'état physique ou chimique, l'équilibre électrique est établi sur le conducteur com-

Digitized by Google

plexe formé par les conducteurs a, b, ... si l'on a

$$\varepsilon V_a + \Theta_a = \varepsilon V_b + \Theta_b, \tag{4}$$

V_a étant le niveau potentiel à l'intérieur du conducteur a et V_b le niveau potentiel à l'intérieur du conducteur b.

Ce premier résultat donne les lois des différences de niveau potentiel au contact de deux conducteurs.

Le travail compensé, produit dans une modification isothermique quelconque du système, est la variation changée de signe de la quantité

$$Z = ET\Sigma. \tag{5}$$

Dans le cas d'un système électrisé au sein duquel les seules actions mécaniques exercées sont les actions données par les lois de Coulomb, on peut démontrer rigoureusement que l'on a

$$Z = ETS + H_a q_a + H_b q_b + \ldots + H_l q_l. \tag{6}$$

H_a, H_b, ..., H_l étant des quantités qui dépendent respectivement de la nature des conducteurs a, b, ..., l.

Lorsqu'une charge électrique dq passe du corps a au corps b au travers de la surface de contact de ces deux corps, un travail compensé égal à

$$(H_a - H_b)dq$$

est produit dans le système. Ce travail correspond à un dégagement de chaleur

$$Ldq = A(H_a - H_b)dq, \tag{7}$$

A étant l'équivalent calorifique du travail. C'est le phénomène calorifique constaté par Peltier.

Sans faire aucune hypothèse nouvelle, on peut étudier (1) les lois de l'équilibre électrique sur une chaîne

(1) *Applications de la Thermodynamique aux phénomènes thermo-élec-*

Digitized by Google

ouverte formée d'une série de métaux, trois par exemple, a, b, c, dont les températures varient d'un point à l'autre d'une manière quelconque, ou, en d'autres termes, étudier les phénomènes thermo-électriques *en circuit ouvert*. Voici les principaux résultats auxquels on arrive :

Soient M_a un point pris à l'intérieur du conducteur a et M_c un point pris à l'intérieur du conducteur C. Nous supposons ces deux points à une même température T_0. Soient V_a, Θ_a la valeur de la fonction potentielle et de la quantité Θ au premier ; soient V_c, Θ_c la valeur de la fonction potentielle et de la quantité Θ au second ; soit T_1 la température de la surface de contact a, b et T_2 la température de la surface de contact b, c. On a

$$(8)\quad \left\{\begin{aligned}(\varepsilon V_a+\Theta_a)-(\varepsilon V_c+\Theta_c)=&+\int_{T_0}^{T_1}\mu_a(T)\,dT-[H_a(T_1)-H_a(T_0)]\\&+\int_{T_1}^{T_2}\mu_b(T)\,dT-[H_b(T_2)-H_b(T_1)]\\&+\int_{T_2}^{T_0}\mu_c(T)\,dT-[H_c(T_0)-H_c(T_2)].\end{aligned}\right.$$

Lorsqu'une charge électrique dq passe au sein du conducteur a d'un point de température T à un point de température $T+dT$, elle produit un travail compensé

$$-\mu_a(T)\,dT\,dq$$

correspondant à un dégagement de chaleur

$$\lambda\,dT\,dq=-A\mu_a(T)\,dT\,dq.$$

C'est le phénomène découvert par sir W. Thomson.

---

triques et pyro-électriques, Ire Partie. — *Phénomènes thermo-électriques*. (*Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. II, p. 405 ; 1885).

Digitized by Google

Pour deux conducteurs différents a et b, on a

$$(10)\qquad \frac{\mu_a(T)}{T} - \frac{d}{dT}\frac{H_a(T)}{T} = \frac{\mu_b(T)}{T} - \frac{d}{dT}\frac{H_b(T)}{T},$$

équation déjà trouvée par sir W. Thomson.

Cette équation permet de donner à l'égalité (8) la forme

$$(11)\qquad \left\{\begin{aligned}(\varepsilon V_a + \Theta_a) - (\varepsilon V_c + \Theta_c) = &-\int_{T_0}^{T_1}\frac{H_a(T)}{T}\,dT\\ &-\int_{T_1}^{T_2}\frac{H_b(T)}{T}\,dT\\ &-\int_{T_2}^{T_0}\frac{H_c(T)}{T}\,dT.\end{aligned}\right.$$

Toutes ces formules se déduisent rigoureusement et sans aucune hypothèse des lois de Coulomb, et des deux principes fondamentaux de la Thermodynamique.

Lorsqu'on veut étudier les phénomènes produits en circuit fermé, on est amené à y adjoindre une nouvelle hypothèse. On peut, par exemple, admettre que la force électromotrice du couple obtenu en faisant venir le point M_c au contact du point M_a est l'excès de la valeur que prend $\varepsilon(V_a - V_c)$, d'après l'équation (11) sur la valeur $(\Theta_c - \Theta_a)$, que prendrait la même quantité si les deux conducteurs a et c étaient reliés par des conducteurs tous à la même température; on peut aussi faire usage d'un postulatum plus général qui s'obtient en généralisant la loi de Joule, postulatum sur lequel j'ai insisté en plusieurs endroits. Dans tous les cas, la force électromotrice de la chaîne thermo-électrique formée par les trois métaux a, b, c est donnée par la formule

$$(12)\qquad \mathcal{E} = -\left[\int_{T_0}^{T_1}\frac{H_a(T)}{T}\,dT + \int_{T_1}^{T_2}\frac{H_b(T)}{T}\,dT + \int_{T_2}^{T_0}\frac{H_c(T)}{T}\,dT\right].$$

Dans le cas où, au lieu de trois métaux, la chaîne en

Digitized by Google

renfermerait seulement deux, il suffirait de remarquer que l'on a, en vertu de l'égalité (1) (Chap. I), et de l'égalité (7) (Chap. II),

$$\eta_a = \mathrm{AH}_a,$$
$$\eta_b = \mathrm{AH}_b,$$

pour reconnaître que la formule (12) se réduit à la formule (2) de sir W. Thomson.

II. Ce qui précède rappelle comment les principes de la théorie du potentiel thermodynamique permettent de résoudre en toute rigueur cette question : *Trouver la relation qui existe entre la force électromotrice thermo-électrique et le phénomène de Peltier.*

La solution à laquelle nous parvenons est celle de sir W. Thomson.

Nous nous proposons maintenant de résoudre cette question :

Trouver la relation qui existe entre la différence du niveau potentiel au contact et le phénomène Peltier.

La solution de cette question résulte d'une proposition de Thermodynamique donnée par M. Massieu. Supposons qu'au nombre des variables indépendantes qui définissent l'état d'un système se trouvent les paramètres qui définissent sa forme géométrique et sa température; lorsque la température variera de $d\mathrm{T}$, les autres variables indépendantes ne changent pas de valeur, aucun travail externe ne sera effectué, et l'on aura

$$\Sigma = -\mathrm{A}\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathrm{T}}. \tag{13}$$

Faisons l'application de cette égalité à la fonction $\mathcal{F}$ définie par l'égalité (3) (Chap. II). Lorsque la température varie de $d\mathrm{T}$, les charges q demeurant invariables, ainsi que la forme du système, W ne varie pas. On a donc

$$\Sigma = -\mathrm{A}\left[\frac{\partial \mathrm{E}(\mathrm{U}-\mathrm{TS})}{\partial \mathrm{T}} + q_a\frac{d\Theta_a}{d\mathrm{T}} + q_b\frac{d\Theta_b}{d\mathrm{T}} + \ldots + q_l\frac{d\Theta_l}{d\mathrm{T}}\right].$$

Digitized by Google

Mais on a de même

$$S = -A\frac{\partial E(U-TS)}{\partial T}.$$

On a donc

$$ETZ = ETS + \left[q_a T\frac{d\theta_a}{dT} + q_b T\frac{d\theta_b}{dT} + \ldots + q_l T\frac{d\theta_l}{dT}\right].$$

La comparaison de cette égalité avec l'égalité (6) (Chap. II) montre que l'on a

$$(14)\qquad \begin{cases} H_a = T\dfrac{d\theta_A}{dT}, \\ H_b = T\dfrac{d\theta_b}{dT}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Ces égalités (14) résolvent immédiatement la question que nous nous étions proposée de résoudre.

La différence de niveau potentiel entre deux métaux a et b à la température T est donnée par la formule

$$(4)\qquad \varepsilon(V_a - V_b) = \theta_b(T) - \theta_a(T) = D_a^b(T).$$

La quantité de chaleur dégagée en vertu du phénomène de Peltier, lorsqu'une charge dq passe d'un côté à l'autre de la surface de contact des corps a et b, est donnée par la formule

$$(7)\qquad L\,dq = A(H_a - H_b)\,dq.$$

La comparaison des égalités (4), (7) et (14) donne

$$(15)\qquad L = -AT\frac{d\,D_a^b(T)}{dT}.$$

Le coefficient de l'effet Peltier mesure le produit de la température absolue par la dérivée par rapport à la température de la différence de niveau potentiel au contact.

Digitized by Google

C'est le résultat obtenu par M. Lorentz et confondu par lui avec la formule (3) de sir W. Thomson.

III. Après avoir résolu les deux questions précédentes, on obtient aisément la solution de cette troisième question :

Quelle est la relation entre les différences de niveau potentiel au contact, et la force électromotrice thermo-électrique ?

En effet, en vertu des égalités (14), l'égalité (12) devient

$$\mathcal{E} = -\left[\int_{T_0}^{T_1} \frac{d\theta_a(T)}{dT}\,dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{d\theta_b(T)}{dT}\,dT + \int_{T_2}^{T_0} \frac{d\theta_c(T)}{dT}\,dT\right].$$

ou bien, en effectuant les intégrations,

$$\mathcal{E} = D_a^b(T_1) + D_b^c(T_2) + D_c^a(T_0). \tag{16}$$

La force électromotrice d'une pile thermo-électrique est la somme des différences de niveau potentiel correspondant aux diverses soudures de la chaîne.

C'est la proposition que M. Clausius avait admise comme postulatum, proposition qui semble naturelle en effet lorsque, comme M. Clausius, on repousse l'existence de différences de potentiel entre deux parties inégalement chaudes d'un même métal, mais qui paraît bien plus extraordinaire lorsqu'on ne fait pas cette hypothèse.

Les deux propositions que nous venons de démontrer achèvent de résoudre entièrement les questions que nous nous sommes posées, au moins en ce qu'elles ont de plus général; mais il nous reste à examiner bien des détails intéressants, qui compléteront la théorie précédente.

IV. Le premier point que nous examinerons est celui-ci : nous avons considéré les deux conducteurs *a* et *b* comme rigoureusement homogènes jusqu'à leur surface de contact; mais cette hypothèse n'est point réalisée en général.

Digitized by Google

La théorie de la capillarité nous apprend qu'au voisinage immédiat de leur surface terminale, les corps éprouvent des changements d'état très rapides. De plus, l'opération de la soudure entre deux métaux a pour effet de les séparer par une mince couche d'un métal étranger dont l'état nous est mal connu. Nous allons donc chercher à donner des formules indépendantes de ces complications.

Nous prendrons deux points, l'un M_a à l'intérieur du corps a, l'autre M_b à l'intérieur du corps b, situés l'un et l'autre à une distance suffisante de la surface de séparation, pour que la constitution du corps a au point M_a et la constitution du corps b au point M_b ne présentent plus aucune complication.

Considérons ensuite un chemin menant du point M_a au point M_b entre lesquels nous supposons la température constante; quelle que soit la structure du conducteur le long de ce chemin, la quantité $(\varepsilon V + \Theta)$ doit demeurer constante tout le long de ce chemin, pour que l'équilibre électrique soit établi. Elle a donc la même valeur au point M_a et au point M_b, en sorte que l'on a

$$\varepsilon V_a + \Theta_a = \varepsilon V_b + \Theta_b.$$

En second lieu, quelle que soit la structure du corps sur le chemin qui va de M_a à M_b, le travail compensé total effectué lorsqu'une charge dq passe du point M_a au point M_b a pour valeur

$$(H_a - H_b)\, dq.$$

Il correspond à un dégagement de chaleur

$$L = A(H_a - H_b)\, dq,$$

et les relations (14) montrent que l'on a

$$L = -AT \frac{d D_n^b(T)}{dT},$$

Digitized by Google

L désignant ici la quantité de chaleur compensée dégagée pendant qu'une charge électrique égale à l'unité passe du point M_a du corps a au point M_b du corps b, ces deux points étant pris à des distances suffisantes des surfaces terminales des deux corps, et $D_a^b(T)$ désignant la valeur de la différence

$$\theta_b(T) - \theta_a(T)$$

pour ces deux points.

On pourra de la même manière transformer les égalités (11) et (16), de manière à éliminer l'influence des modifications de structure qui ont lieu au voisinage des soudures.

Les différences de niveau potentiel qui figurent dans nos formules sont, on le voit, les différences relatives à deux points pris *à l'intérieur* des conducteurs en contact. On sait que ce n'est point cette différence que l'on mesure par la méthode du condensateur. Maxwell a appelé l'attention sur ce point, et M. Pellat a insisté sur cette distinction. Il n'est pas possible, par conséquent, de chercher des vérifications des lois ci-dessus énoncées dans les mesures fournies par la méthode du condensateur ; ces vérifications, heureusement, sont superflues, puisque les lois en question ne sont que des conséquences analytiques de lois physiques indubitables, telles que les lois de Coulomb et les deux principes fondamentaux de la Thermodynamique.

V. M. Pellat a montré qu'il s'établit une différence de niveau potentiel entre deux plateaux d'un même métal porté à des températures différentes et reliés entre eux par un fil du même métal.

« Ce phénomène, dit M. Pellat (1), n'avait jamais été

(1) H. PELLAT, *Différence de potentiel des couches électriques que recouvrent deux métaux en contact* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIV, p. 83; 1881).

Digitized by Google

observé à ma connaissance, car il ne faut pas le confondre avec celui qu'avait prévu sir W. Thomson et dont il a démontré l'existence par l'expérience. L'effet Thomson n'est autre que l'effet Peltier entre deux parties d'un même métal rendues dissemblables par une inégalité de température. Il existe la même différence entre l'effet Thomson et le phénomène qui nous occupe qu'entre l'effet Peltier et le phénomène étudié jusqu'ici entre deux métaux dissemblables. »

La relation qui lie à l'effet Thomson la différence de potentiel entre deux parties inégalement chaudes d'un même métal au phénomène de Thomson est plus compliquée que la relation qui lie l'effet Peltier à la différence de niveau potentiel entre deux métaux. Nous avons donné ailleurs cette relation (2). Si deux points M_0, M_1 d'un même métal, portés l'un à la température T_0, l'autre à la température T_1, sont reliés par un fil du même métal présentant les températures intermédiaires, la condition d'équilibre sur le conducteur complexe ainsi formé est donnée par l'égalité

$$(17)\qquad \begin{pmatrix} \varepsilon V_0 + \theta_0 \\ + H_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon V_1 + \theta_1 \\ + H_0 \end{pmatrix} + \int_{T_0}^{T_1} \mu(T)\, dT = 0.$$

En différentiant cette relation et en tenant compte des égalités (14) et (9), on trouve la relation suivante

$$(18)\qquad \varepsilon \frac{\partial D(T_1, T_0)}{\partial T_1} + \frac{H(T_1)}{T_1} + \frac{dH(T_1)}{dT_1} - \mu(T_1) = 0$$

ou

$$(18\ bis)\qquad \varepsilon \frac{\partial D(T_1, T_0)}{\partial T_1} + \frac{H(T_1)}{dT_1} + \frac{dH(T_1)}{dT_1} + E\lambda = 0,$$

en désignant par $D(T_1, T_2)$ la différence de niveau poten-

(2) *Application de la Thermodynamique aux phénomènes thermo-électriques et pyro-électriques.* Ire Partie : *Phénomènes thermo-électriques* (*Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. II, p. 405 ; 1885).

Digitized by Google

tiel qui existe, dans l'état d'équilibre, entre deux parties du métal considéré, portées l'une à la température T_0, l'autre à la température T_1 et reliées par un fil de même métal.

Cette formule, on le voit, est beaucoup plus compliquée que celle qui relie l'effet Peltier à la différence de niveau potentiel entre deux métaux différents. Elle renferme, outre l'effet Thomson, des quantités en relation avec les phénomènes de Peltier.

D'après l'égalité (10), la quantité

$$\frac{\mu(T)}{T} - \frac{d}{dT}\frac{H(T)}{T} = f(T) \tag{19}$$

est, pour tous les corps, une même fonction de la température absolue. L'introduction de cette fonction permet de déduire de l'égalité (18) deux relations liant la différence de niveau potentiel à la fonction $f(T)$ et à l'une seulement des quantités $H(T)$ et $\mu(T)$.

Ces relations sont les suivantes :

$$\varepsilon\frac{\partial D(T_1, T_0)}{\partial T_1} + \frac{2H(T_1)}{T_1} = T_1 f(T_1), \tag{20}$$

$$\varepsilon\frac{\partial^2 D(T_1, T_0)}{\partial T_1^2} + \frac{2\mu(T_1)}{T_1} = 3f(T_1) + T_1\frac{df(T_1)}{dT_1}. \tag{21}$$

Dans ces relations, les seconds membres sont les mêmes pour tous les corps.

VI. M. Clausius a supposé qu'entre deux parties inégalement chaudes d'un conducteur traversé par un courant, il ne se produit aucun dégagement de chaleur proportionnel à l'intensité du courant, à moins que la variation de température n'entraîne une variation de la structure moléculaire du conducteur; il suppose, en d'autres termes, que l'effet Thomson n'existe pas, hypothèse qui s'exprime par l'égalité

$$\mu(T) = 0. \tag{22}$$

Digitized by Google

Nous avons déjà remarqué ailleurs que l'égalité (10) devenait alors

$$\frac{d}{dT}\frac{H_a(T)}{T} = \frac{d}{dT}\frac{H_b(T)}{T} \qquad (10\ bis)$$

ou bien, en désignant par K_a une quantité indépendante de la température et dépendant seulement de la nature du corps a, et par K_b une quantité indépendante de la température et dépendant seulement de la nature du corps b,

$$H_a(T) - H_b(T) = (K_a - K_b)T. \qquad (23)$$

L'égalité (7) devient alors

$$L = A(K_a - K_b)T.$$

L'effet Peltier est proportionnel à la température absolue.

La formule (12) devient

$$\mathcal{E} = (K_b - K_a)T_1 + (K_c - K_b)T_2 + (K_a - K_c)T_0. \qquad (24)$$

Si le couple se compose seulement de deux corps a et b, on a

$$\mathcal{E} = (K_b - K_a)(T_1 - T_0). \qquad (24\ bis)$$

La force électromotrice du couple thermo-électrique est proportionnelle à la différence des températures absolues des deux soudures.

A ces résultats, que nous avions déjà démontrés, nous pouvons en joindre un nouveau ; l'égalité (15) devient

$$K_a - K_b = -\frac{d\,D_a^b(T)}{dT}$$

ou bien

$$D_a^b(T') - D_a^b(T) = (K_b - K_a)(T' - T).$$

---

(1) *Applications de la Thermodynamique aux phénomènes thermo-électriques et pyro-électriques.* Ire Partie : *Phénomènes thermo-électriques* (*Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. II, p. 405; 1885).

Digitized by Google

La différence de niveau potentiel de deux métaux subit des variations proportionnelles aux variations de la température absolue et mesurées par les variations du phénomène de Peltier. La proportionnalité de la différence de potentiel à l'effet Peltier est compatible avec cette loi sans être nécessitée par elle.

Ainsi, en prenant seulement pour point de départ la non-existence de l'effet Thomson, on est conduit à toutes les propositions de la théorie de M. Clausius, sauf à la proportionnalité des différences de niveau potentiel au phénomène de Peltier.

Inversement, supposons qu'on prenne pour point de départ unique la proportionnalité de l'effet Peltier à la différence de niveau potentiel, comme l'a fait M. Potier. L'égalité (15), dans laquelle on doit faire alors

$$L = A(\theta_b - \theta_a) = A\,D(T),$$

donne

$$\frac{d\,D(T)}{dT} = \frac{D(T)}{T}$$

ou

$$D_a^b(T) = (K_b - K_a)T.$$

La différence de niveau potentiel est proportionnelle à la température absolue.

C'est le théorème de M. Potier.

La formule (16) donne, pour un couple de deux métaux,

$$\mathcal{E} = (K_b - K_a)(T_1 - T_0).$$

La force électromotrice thermo-électrique est proportionnelle à la différence des températures absolues des deux soudures.

La formule (10) devient

$$\mu_a(T) = \mu_b(T).$$

Digitized by Google

L'effet Thomson suit la même loi pour les deux métaux. Il n'est pas nécessairement nul.

On retrouve encore, dans ce cas, toutes les propositions de M. Clausius, sauf l'égalité à o de l'effet Thomson.

VIII. M. Clausius, ainsi que nous l'avons dit dans l'historique, a émis l'idée que les écarts entre l'expérience et la théorie qu'il proposait étaient dus à un changement graduel dans la structure moléculaire du métal, changement déterminé par une variation de température. M. Budde a, comme nous l'avons indiqué, développé les conséquences analytiques de cette hypothèse, en rejetant, comme M. Clausius, l'existence de l'effet Thomson.

Les expériences de M. Tait sur certains couples thermo-électriques, formés par le fer et un autre métal, ont offert des irrégularités, que M. Tait interprète en supposant qu'entre certaines limites de température le fer éprouve, lorsqu'on l'échauffe, un changement d'état graduel. Les recherches de M. Pionchon sur la chaleur spécifique du fer à température élevée semblent apporter une confirmation aux idées de M. Tait.

Ces faits rendent nécessaires le développement de la théorie des phénomènes thermo-électriques pour les couples dans lesquels un des deux métaux, ou même tous les deux, éprouvent un changement d'état graduel par le fait d'une élévation de température. Nous développerons cette analyse non pas, comme M. Budde, en supposant *a priori* l'effet Thomson égal à o, mais sans rien supposer sur la grandeur de cet effet.

L'état du métal a en un point sera supposé déterminé par la pression qu'il supporte, par la température T, et par un troisième paramètre x dont les variations constitueront le changement d'état moléculaire en question. Si, par exemple, il s'agit de fer et si l'on suppose que le changement graduel présenté par ce corps consiste en la

Digitized by Google

formation d'une quantité croissante avec la température d'un corps isomère du fer que nous connaissons à basse température, les deux isomères se trouvant ainsi mélangés en proportion variable avec la température, x pourra représenter cette proportion.

De même l'état du métal b sera représenté par la pression, la température et un troisième paramètre y. La pression demeurant constante durant les modifications que nous étudions, nous n'aurons pas à la faire figurer dans nos formules.

Les principes que nous avons développés ailleurs nous permettent aisément d'étudier les phénomènes présentés par un couple formé des deux métaux en question.

Considérons d'abord une chaîne ouverte formée par les deux métaux a et b. T_0 est la température commune des extrémités de cette chaîne, T_1 la température de la soudure.

A l'intérieur du métal a, prenons un point M_0 voisin de l'extrémité de la chaîne, et un point M_1 voisin de la soudure. Nous aurons pour ces deux points (1)

$$(\varepsilon V_a + \theta_a)_0 - (\varepsilon V_a + \theta_a)_1 = H_a(x_1, T_1) - H_a(x_0, T_0) - \int_{M_0}^{M_1} \left[\mu_a(x, T) dT + \frac{\partial H_a(x, T)}{\partial x} dx \right].$$

De même, à l'intérieur du métal b, prenons un point N_0 voisin de l'extrémité de la chaîne et un point N_1 voisin de la soudure. Nous aurons

$$(\varepsilon V_b + \theta_b)_0 - (\varepsilon V_b + \theta_b)_1 = H_b(y_1, T_1) - H_b(y_0, T_0) - \int_{N_0}^{N_1} \left[\mu_b(y, T) dT + \frac{\partial H_b(y, T)}{\partial y} dy \right].$$

(1) *Application de la Thermodynamique aux phénomènes thermo-électriques et pyro-électriques.* Ire Partie : *Phénomènes thermo-électriques* (*Annales de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. II, p. 405; 1885).

Digitized by Google

Nous avons d'ailleurs

$$(\varepsilon V_a + \Theta_a)_1 = (\varepsilon V_b + \Theta_b)_1,$$

et par conséquent

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= (\varepsilon V_a + \Theta_a)_0 - (\varepsilon V_b + \Theta_b)_0 \\ &= [H_a(x_1, T_1) - H_b(y_1, T_1)] - [H_a(x_0, T_0) - H_b(y_0, T_0)] \\ &\quad - \int_{M_0}^{M_1} \left[\mu_a(x, T) + \frac{\partial H_a(x, T)}{\partial x}\, dx \right] \\ &\quad + \int_{N_0}^{N_1} \left[\mu_b(y, T)\, dT + \frac{\partial H_b(y, T)}{\partial y}\, dy \right].\end{aligned}$$

Dans cette formule, nous avons laissé x et y indépendants de T. Supposons maintenant que ces quantités soient des fonctions de T, et la formule deviendra

$$(25)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathcal{E} &= [H_a(T_1) - H_b(T_1)] - [H_a(T_0) - H_b(T_0)] \\ &\quad - \int_{T_0}^{T_1} \left\{ [\mu_a(T) - \mu_b(T)] \right. \\ &\qquad \left. + \left[\frac{\partial H_a(x, T)}{\partial x} \frac{dx}{dT} - \frac{\partial H_b(y, T)}{\partial y} \frac{dy}{dT} \right] \right\} dT. \end{aligned} \right.$$

Cette quantité $\mathcal{E}$ sera la valeur de la force électromotrice du couple que l'on obtiendra en fermant la chaîne.

La variation que subit l'entropie du système lorsqu'une charge électrique parcourt la chaîne entière doit être égale à 0. En exprimant cette condition, nous trouvons l'égalité

$$\begin{aligned}&\frac{H_a(x_1, T_1) - H_b(y_1, T_1)}{T_1} - \frac{H_a(x_0, T_0) - H_b(y_0, T_0)}{T_0} \\ &\quad - \int_{M_0}^{M_1} \left[\frac{\mu_a(T)}{T}\, dT + \frac{1}{T} \frac{\partial H_a(x, T)}{\partial x}\, dx \right] \\ &\quad + \int_{N_0}^{N_1} \left[\frac{\mu_b(T)}{T}\, dT + \frac{1}{T} \frac{\partial H_b(y, T)}{\partial y}\, dy \right] = 0,\end{aligned}$$

égalité qui doit avoir lieu quelles que soient les tempéra-

Digitized by Google

tures T_0 et T_1. En différentiant cette égalité par rapport à T_0 ou par rapport à T_1, on trouve la relation

$$\frac{\mu_a(T)}{T} - \frac{\partial}{\partial T}\frac{H_a(x,T)}{T} = \frac{\mu_b(T)}{T} - \frac{\partial}{\partial T}\frac{H_b(y,T)}{T}.$$

L'égalité (25) devient alors

$$\mathcal{E} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{H_a(x,T) - H_b(y,T)}{T}\, dT \tag{26}$$

ou

$$L = AT\frac{d\mathcal{E}}{dT}. \tag{27}$$

On retrouve donc ainsi les mêmes égalités que sir W. Thomson a obtenues en supposant que les métaux n'éprouvaient pas de changement de structure en s'échauffant, et que M. Budde a obtenues en supposant que les métaux présentaient des changements de structure sans présenter l'effet Thomson.

La relation qui lie le phénomène de Peltier à la différence de niveau potentiel n'est plus la même, dans le cas actuel, que dans le cas étudié par sir W. Thomson.

On a, en effet,

$$\begin{cases} H_a(x,T) = T\frac{\partial}{\partial T}\theta_a(x,T), \\ H_b(y,T) = T\frac{\partial}{\partial T}\theta_b(y,T) \end{cases} \tag{28}$$

et par conséquent

$$\begin{aligned} L &= A[H_a(x,T) - H_b(y,T)] \\ &= AT\frac{d}{dT}[\theta_a(x,T) - \theta_b(y,T)] \\ &\quad - AT\left[\frac{\partial\theta_a(x,T)}{\partial x}\frac{dx}{dT} - \frac{\partial\theta_b(y,T)}{\partial y}\frac{dy}{dT}\right] \end{aligned}$$

Digitized by Google

ou bien

$$(29)\quad \begin{cases} L = -AT\dfrac{dD_a^b(T)}{dT} \\ \qquad -AT\left[\dfrac{\partial\Theta_a(x,T)}{\partial x}\dfrac{dx}{dT} - \dfrac{\partial\Theta_b(y,T)}{\partial y}\dfrac{dy}{dT}\right]. \end{cases}$$

La relation qui lie la force électromotrice de la pile thermo-électrique aux différences de niveau potentiel aux deux contacts a aussi une forme différente de celle que nous avons donnée ci-dessus. Cette forme est la suivante :

$$(30)\quad \begin{cases} \mathcal{E} = D_a^b(T_0) - D_a^b(T_1) \\ \qquad -\displaystyle\int_{T_0}^{T_1}\left[\frac{\partial\Theta_a(x,T)}{\partial x}\frac{dx}{dT} - \frac{\partial\Theta_b(y,T)}{\partial y}\frac{dy}{dT}\right]dT. \end{cases}$$

La théorie des phénomènes thermo-électriques, dans l'hypothèse où les métaux éprouvent un changement graduel de constitution lorsque la température varie est ainsi exposée d'une manière complète. On voit en particulier que l'on peut étendre à ce cas toutes les conséquences auxquelles conduit l'équation de sir W. Thomson. Les formules (29) et (30) sont les seules par lesquelles les lois qui régissent un couple thermo-électrique formé de métaux à état variable avec la température se distinguent des lois qui régissent un couple thermo-électrique formé de métaux à état invariable.

CHAPITRE III.

SUR UNE PROPRIÉTÉ DU PHÉNOMÈNE DE PELTIER DANS UNE PILE VOLTAÏQUE.

I. Lorsque l'électricité traverse la surface de contact d'un conducteur et d'un électrolyte, ou la surface de contact de deux électrolytes, elle donne lieu à des phénomènes de Peltier. Lorsqu'elle traverse une pile électrique,

Digitized by Google

les phénomènes calorifiques ainsi produits aux divers contacts ont une certaine somme. C'est sur cette somme que vont porter les remarques suivantes.

Lorsqu'une pile fermée est traversée par un courant d'intensité I, il s'y produit, pendant l'unité de temps, une certaine réaction chimique. Cette réaction, si elle se produisait sans donner naissance à aucun courant, dégagerait une certaine quantité de chaleur $\mathcal{L}I$. Cette quantité de chaleur est précisément celle qui est dégagée dans le circuit tout entier pendant l'unité de temps.

Si l'on désigne par R la résistance du conducteur, le produit ARI^2 représente la quantité de chaleur qui, en vertu de la loi de Joule, serait dégagée pendant l'unité de temps dans un circuit homogène non électrolysable, de même résistance que le circuit considéré, traversé par un courant de même intensité I.

On a cru longtemps que l'on avait

$$\mathcal{L}I = ARI^2$$

ou

$$\mathcal{L} = A\mathcal{E},$$

$\mathcal{E}$ étant la force électromotrice de la pile.

Favre montra le premier que cette relation est inexacte; que la *chaleur voltaïque* $A\mathcal{E}$ est tantôt plus grande, tantôt plus petite que la *chaleur chimique* $\mathcal{L}$.

M. Gibbs a montré ensuite que le fait signalé par Favre était d'accord avec les principes de la Thermodynamique.

Lorsqu'une charge dq traverse le système formé par la pile, la quantité $[E(U - TS) + P\sigma]$ éprouve une variation

$$\frac{d}{dq}[E(U - TS) + P\sigma]\,dq,$$

et la quantité ETS éprouve une variation

$$\frac{d}{dq}(ETS)\,dq.$$

Digitized by Google

D'après la théorie de M. Gibbs, on a

$$\mathcal{C} = -\frac{d}{dq}[E(U - TS) + P\sigma], \tag{1}$$

et l'excès λ de la chaleur chimique sur la chaleur voltaïque a pour valeur

$$\lambda = -\frac{d}{dq}(TS). \tag{2}$$

De ces deux égalités, M. H. Helmholtz a déduit cette relation importante

$$\lambda = -AT\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial T}, \tag{3}$$

relation que M. Helmholtz, M. James Möser, M. S. Czapski et M. H. Jahn ont trouvée vérifiée par l'expérience.

La similitude de la formule (3) et de la formule

$$L = +AT\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial T}$$

qui, dans la théorie de sir W. Thomson, lie l'effet Peltier à la force électromotrice d'une pile *thermo-électrique* a conduit M. Gockel (1) à une confusion.

Considérons une pile formée par deux métaux *a* et *c*, plongeant dans un électrolyte *b*. Le passage d'une certaine quantité d'électricité *dq* d'un point du métal *a* à un point du métal *c* au travers de l'électrolyte donne lieu à un effet Peltier L *dq*. Si la même pile était fermée par un conducteur quelconque, l'excès de la chaleur chimique sur la chaleur voltaïque aurait pour valeur λ. M. Gockel suppose que, dans la théorie de M. Gibbs, on a

$$L - \lambda = 0. \tag{4}$$

Il cherche à comparer cette relation aux données de l'ex-

(1) GOCKEL, *Wiedmann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXIV, p. 618).

Digitized by Google

périence, et, ne la trouvant pas vérifiée, il conclut que la théorie de M. Gibbs est inexacte. Il est aisé de s'assurer que la relation (4) n'est nullement une conséquence de la théorie de M. Gibbs et que, par conséquent, les expériences de M. Gockel ne prouvent rien contre cette théorie.

On a, en effet,

$$\lambda = -\frac{d}{dq}(TS),$$
$$L = A(H_a - H_c),$$

et, comme aucune relation n'existe *a priori* entre les quantités H et la quantité S, il n'y a aucune espèce de raison pour que l'on ait

$$\frac{d}{dq}(TS) + A(H_a - H_c) = 0.$$

Toutefois il existe une catégorie intéressante de piles pour lesquelles la relation de M. Gockel se trouve être une conséquence de la théorie de M. Gibbs.

Soient V_a le niveau potentiel en un point du métal a lorsque la pile est ouverte et V_c le niveau potentiel en un point du métal c. D'après la théorie de M. Gibbs, on a

$$(5)\quad (\varepsilon V_a + \theta_a) - (\varepsilon V_c + \theta_c) - \frac{d}{dq}[E(U - TS) + P\sigma] = 0.$$

Volta admettait que, lorsque deux métaux sont ainsi réunis par un électrolyte de manière à former une pile ouverte, ils se mettent au même niveau potentiel : c'est sur cette hypothèse qu'il fondait sa théorie de la pile. Cette hypothèse fut longtemps regardée comme très improbable, et il semble encore peu probable aujourd'hui qu'elle soit exacte d'une manière générale; mais elle se trouve vérifiée par l'expérience pour un certain nombre de piles prises dans des circonstances convenables. Sir W. Thomson, M. Clifton, M. Pellat, ont signalé un certain nombre d'exemples où cette loi se trouve vérifiée.

Digitized by Google

Si une pile vérifie la loi de Volta, on doit avoir

$$\theta_a - \theta_c - \frac{d}{dq}[E(U - TS) + P\sigma] = o.$$

Différentions cette égalité par rapport à T; elle nous donnera

$$\frac{d\theta_a}{dT} - \frac{d\theta_c}{dT} - \frac{\partial^2}{\partial q\,\partial T}[E(U - TS) + P\sigma] = o.$$

Or on voit aisément que l'on a

$$\frac{\partial}{\partial T}[E(U - TS) + P\sigma] = -ES.$$

On a donc, d'après les égalités (14) du Chapitre II,

$$H_a - H_c + E\frac{d}{dq}(TS) = o$$

ou

$$L - \lambda = o,$$

conformément à la relation donnée par M. Gockel.

C'est donc seulement pour les piles qui suivent la loi de Volta que l'excès de la chaleur chimique sur la chaleur voltaïque est égal à l'effet Peltier entre les deux métaux attaqués.

Nous ne prolongerons pas davantage l'étude des conséquences que l'on peut tirer de la relation qui lie l'effet Peltier aux différences de niveau potentiel au contact de deux métaux différents. Espérons que le présent travail aura contribué à jeter quelque jour sur cette question si obscure jusqu'ici.

Digitized by Google

RECHERCHES SUR L'ISOLEMENT DU FLUOR;

PAR M. HENRI MOISSAN.

Généralités.

Avant d'exposer le résultat de ces longues recherches, qu'il me soit permis d'adresser à M. Debray, dans le laboratoire duquel ces expériences ont été faites, l'assurance de mon affectueuse reconnaissance. Non seulement ce savant a bien voulu mettre à ma disposition des appareils rares et coûteux, mais, ce dont je ne saurais trop le remercier, il n'a cessé de m'encourager de ses bienveillants conseils, et son extrême bonté ne s'est jamais démentie un seul instant. Je dois ajouter d'ailleurs que j'ai trouvé à la Faculté des Sciences de Paris toutes les facilités possibles de travail. M. Troost et M. Friedel allaient au-devant de mes désirs, et, grâce à l'extrême obligeance de ces savants, j'ai pu mener à bien et avec rapidité toutes ces expériences sur l'isolement du fluor.

Je suis parti dans ces recherches d'une idée préconçue. Si l'on suppose pour un instant que le chlore n'ait pas encore été isolé, bien que nous sachions préparer les chlorures métalliques, l'acide chlorhydrique, les chlorures de phosphore et d'autres corps similaires, il est de toute évidence que l'on augmentera les chances que l'on peut avoir d'isoler cet élément en s'adressant aux composés que le chlore peut former avec les métalloïdes.

Il me semblait que l'on obtiendrait plutôt du chlore en essayant de décomposer le pentachlorure de phosphore ou l'acide chlorhydrique qu'en s'adressant à l'électrolyse du chlorure de calcium ou d'un chlorure alcalin.

Ne doit-il pas en être de même pour le fluor?

Digitized by Google

Enfin le fluor étant, d'après les recherches antérieures et particulièrement celles de Davy et de M. Fremy, un corps doué d'affinités énergiques, on devait, pour pouvoir recueillir cet élément, opérer à des températures aussi basses que possible.

Telles sont les considérations générales qui m'ont amené à reprendre d'une façon systématique l'étude des combinaisons formées par le fluor et les métalloïdes.

Je me suis adressé tout d'abord au fluorure de silicium, et j'ai été frappé, dès ces premières recherches, de la grande stabilité de ce composé. Sauf les métaux alcalins, qui, au rouge sombre, le dédoublent avec facilité, peu de corps agissent sur le fluorure de silicium. Il est facile de se rendre compte de cette propriété, si l'on remarque que sa formation est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur. M. Berthelot a démontré depuis longtemps que les corps composés sont d'autant plus stables qu'ils dégagent plus de chaleur au moment de leur production. M. Guntz a évalué cette chaleur de formation du fluorure de silicium et il l'a estimée égale à

$$+134^{Cal},7.$$

Je pensais donc, à tort ou à raison, avant même d'avoir isolé le fluor, que, si l'on parvenait jamais à préparer ce corps simple, il devait se combiner avec incandescence au silicium cristallisé. Et chaque fois que, dans ces recherches, j'espérais avoir mis du fluor en liberté, je ne manquais pas d'essayer cette réaction; on verra plus loin qu'elle m'a parfaitement réussi.

Après ces premières expériences sur le fluorure de silicium, j'ai entrepris l'étude des composés du fluor et du phosphore. Ces corps avaient été peu étudiés depuis Humphry Davy, qui regardait le fluorure de phosphore comme un corps liquide. Cependant M. Thorpe avait, dans ces dernières années, indiqué un procédé de prépa-

Digitized by Google

ration du pentafluorure de phosphore qui, d'après lui, était gazeux. J'ai étudié d'une façon aussi complète que possible ces différents composés ; j'ai découvert et analysé le trifluorure (1) et l'oxyfluorure de phosphore (2), qui sont gazeux, et j'ai essayé, en modifiant de toutes façons les expériences, quelle était l'action de l'étincelle d'induction sur ces corps.

Le pentafluorure de phosphore put seul être dédoublé en fluor et trifluorure en présence de fortes étincelles d'induction. Les conditions mêmes de l'expérience qui se faisait dans une éprouvette de verre, fermée par du mercure, ne permettaient pas d'isoler la petite quantité de fluor produite, noyée d'ailleurs dans un excès de fluorure de phosphore (3).

Dans un autre ordre d'idées, l'action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore m'a fourni des résultats intéressants, mais qui n'avaient pas une netteté suffisante pour résoudre la question de l'isolement du fluor (4).

En même temps que se poursuivaient ces études, je préparais le trifluorure d'arsenic, qui avait été obtenu par Dumas dans un grand état de pureté ; je déterminais ses constantes physiques, ainsi que quelques propriétés nouvelles, et j'apportais tous mes soins à étudier l'action du courant sur ce composé (5).

---

(1) H. MOISSAN, *Sur la préparation et les propriétés du trifluorure de phosphore* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VI, p. 433 et 468).

(2) H. MOISSAN, *Sur un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1245).

(3) H. MOISSAN, *Sur le pentafluorure de phosphore* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 1257).

(4) H. MOISSAN, *Action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore* (*Comptes rendus*, t. CII, p. 763).

(5) H. MOISSAN, *Sur quelques propriétés nouvelles du fluorure d'arsenic* (*Comptes rendus*, t. XCIX, p. 874).

Digitized by Google

Le fluorure d'arsenic $AsFl^3$, corps liquide à la température ordinaire, composé binaire formé d'un corps solide, l'arsenic, et d'un corps gazeux, le fluor, semblait se prêter dans d'excellentes conditions à des expériences d'électrolyse.

J'ai dû, à quatre reprises différentes, interrompre ces recherches sur le fluorure d'arsenic, dont le maniement est plus dangereux que celui de l'acide fluorhydrique anhydre et dont les propriétés toxiques m'avaient mis dans l'impossibilité de continuer ces expériences.

Je suis arrivé cependant à électrolyser ce composé en employant le courant produit par 90 éléments Bunsen, et l'on verra plus loin que si cette expérience ne nous a pas donné le fluor, elle nous a fourni de précieux renseignements sur l'électrolyse des composés fluorés liquides. C'est elle qui nous a conduit à la décomposition de l'acide fluorhydrique anhydre, rendu conducteur au moyen du fluorhydrate de fluorure de potassium.

Cette dernière expérience m'a donné le résultat cherché (1). Au pôle négatif j'ai obtenu de l'hydrogène, et au pôle positif un corps gazeux doué de propriétés nouvelles, d'une activité chimique des plus puissantes, et que l'on peut considérer comme étant le radical des fluorures, comme étant le fluor.

Je diviserai l'exposé de ces recherches en quatre Chapitres :

1° Action de l'étincelle d'induction sur différents gaz fluorés ;

2° Action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore et sur le fluorure de silicium ;

---

(1) H. Moissan, *Isolement du fluor* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1543, et t. CIII, p. 202 et 256). Voir aussi : *Rapport fait au nom de la Section de Chimie sur les recherches de M. Moissan relatives à l'isolement du fluor*, par M. Debray (*Comptes rendus*, t. CIII, séance du 8 novembre 1886).

Digitized by Google

3° Électrolyse du fluorure d'arsenic;

4° Électrolyse de l'acide fluorhydrique. Isolement du fluor.

Pour ces différentes expériences, on a dû préparer et manier plusieurs kilogrammes de fluorure d'arsenic et d'acide fluorhydrique anhydre. Je suis heureux, en terminant ces généralités, de remercier M. Albert Kœnig du concours dévoué qu'il a bien voulu me prêter pendant ces recherches.

Historique.

Dès 1768, Margraff (1) étudia l'action de l'huile de vitriol sur la fluorine; mais ce fut Scheele (2) qui caractérisa l'acide fluorhydrique, en 1771, sans arriver toutefois à l'obtenir à l'état de pureté. En 1809, Gay-Lussac et Thenard (3) reprirent l'étude de cette préparation qui avait été le sujet d'une discussion scientifique entre Bergmann, Wiegleb, Bucholz et Meyer; ils arrivèrent à produire un acide assez pur, très concentré, mais qui était encore loin d'être anhydre. L'action de l'acide fluorhydrique sur la silice et les silicates fut alors parfaitement élucidée.

En 1813, Davy (4) publia un important Mémoire sur ce sujet.

Peu de temps auparavant, Ampère, dans deux lettres adressées à Humphry Davy, avait émis cette opinion que l'acide fluorhydrique pouvait être considéré comme formé

---

(1) MARGRAFF, *Transactions de Berlin;* 1768.

(2) SCHEELE, *Examen du spath fluor et de son acide.* Mémoires de l'Académie des Sciences de Stockholm, année 1871, 2e trimestre, et Mémoires de Chimie, t. I, p. 1.

(3) GAY-LUSSAC et THENARD, *Mémoire sur l'acide fluorique* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIX, p. 204; 1809.)

(4) H. DAVY, *Mémoire sur la nature de l'acide fluorique,* lu à la Société royale de Londres, le 8 juillet 1814, et *Annales de Chimie*, t. LXXXVIII, p. 271.

Digitized by Google

par la combinaison de l'hydrogène avec un corps simple inconnu, le fluor; en un mot, que c'était un acide non oxygéné, un hydracide.

Davy, qui partageait cette idée, chercha donc tout d'abord à démontrer que l'acide fluorhydrique ne renfermait pas d'oxygène. Pour cela, de l'acide fluorhydrique fut neutralisé par de l'ammoniaque pure, et le fluorhydrate obtenu fortement chauffé dans un appareil de platine. On ne put recueillir dans la partie froide de l'appareil que du fluorhydrate d'ammoniaque sublimé : aucune trace d'eau ne s'était formée. La même expérience, répétée avec un acide oxygéné, fournit une notable quantité d'eau.

Humphry Davy agrandit alors la question et chercha à isoler le radical de cet acide fluorhydrique, qu'il considérait désormais comme l'analogue de l'acide chlorhydrique, ce dernier étant formé par l'union de la chlorine et de l'hydrogène.

On peut, d'une façon générale, diviser les recherches entreprises sur le fluor en deux grandes classes :

1° Expériences faites par voie électrolytique s'adressant soit à l'acide, soit aux fluorures ;

2° Expériences faites par voie sèche.

Dès le début de ces études, il était à prévoir que le fluor décomposerait l'eau quand on pourrait l'isoler; par conséquent, toutes les tentatives qui ont été faites par la voie humide, depuis les premiers travaux de Davy, le furent sans aucune chance de succès. Je ne m'y arrêterai pas dans cet historique.

Humphry Davy a fait beaucoup d'expériences électrolytiques, et ces expériences, il les a exécutées dans des appareils en platine ou en chlorure d'argent fondu, et au moyen de la puissante pile de la Société royale.

Il a reconnu que l'acide fluorhydrique se décomposait tant qu'il contenait de l'eau, et qu'ensuite le courant

Digitized by Google

semblait passer avec plus de difficulté. Il a essayé aussi de faire jaillir des étincelles dans l'acide concentré et il a pu, dans quelques essais, obtenir par cette méthode une petite quantité de gaz. Mais l'acide, bien que refroidi, ne tardait pas à se réduire en vapeurs : le laboratoire devenait rapidement inhabitable. Davy fut même très malade pour s'être exposé à respirer les vapeurs d'acide fluorhydrique, et il conseille aux chimistes de prendre de grandes précautions pour éviter l'action de cet acide sur la peau et sur les bronches.

On sait que Gay-Lussac et Thenard avaient eu également beaucoup à souffrir de ces mêmes vapeurs acides.

Les autres expériences de Davy (je ne puis les citer toutes) ont été faites surtout en faisant réagir le chlore sur les fluorures. Elles présentaient des difficultés très grandes, car on ignorait à cette époque l'existence des fluorhydrates de fluorure, et l'on ne savait pas préparer un certain nombre de fluorures anhydres.

Ces recherches de Davy sont, comme on pouvait s'y attendre, de la plus haute importance, et une propriété remarquable du fluor a été mise en évidence par ce savant. Dans les recherches où il avait été possible de produire une petite quantité de ce radical des fluorures, le platine ou l'or des vases dans lesquels se faisait la réaction était profondément attaqué. Il s'était formé dans ce cas des fluorures d'or et de platine. Le verre avait été attaqué aussi, avec formation de fluorure de silicium et dégagement d'oxygène.

Davy a varié beaucoup les conditions de ses expériences. Il a répété l'action du chlore sur un fluorure métallique dans des vases de soufre, de charbon, d'or, de platine, etc. ; il n'est jamais arrivé à un résultat satisfaisant. Il est conduit ainsi à penser que le fluor possédera une activité chimique beaucoup plus grande que celle des composés connus.

Digitized by Google

Et, en terminant son Mémoire, Humphry Davy indique que ces expériences pourraient peut-être réussir si elles étaient exécutées dans des vases en fluorine. Nous allons voir que cette idée a été reprise par différents expérimentateurs.

En 1833, Aimé (1) soumit le fluorure d'argent à l'action du chlore dans un vase de verre enduit d'une mince couche de caoutchouc. Ce dernier fut charbonné, et l'expérience ne fournit pas de meilleurs résultats que celle de Davy.

Les frères Knox (2) reprirent cet essai et voulurent décomposer le fluorure d'argent par le chlore dans un appareil en fluorure de calcium. Le principale objection à faire à leurs expériences repose sur ce fait, que le fluorure d'argent employé n'était pas sec. Il est en effet très difficile de déshydrater complètement les fluorures de mercure et d'argent. De plus, nous verrons, par les recherches de M. Fremy, que l'action du chlore sur les fluorures tend plutôt à former des produits d'addition des fluochlorures, qu'à chasser le fluor et à le mettre en liberté.

En 1848, Louyet (3), en opérant aussi dans des appareils en fluorine, étudia une réaction analogue : il fit réagir le chlore sur le fluorure de mercure. Les objections que l'on peut faire aux recherches des frères Knox s'appliquent aussi aux travaux de Louyet. M. Fremy a démontré que le fluorure de mercure préparé par le procédé de Louyet renfermait encore une notable quantité d'eau. Aussi les résultats obtenus étaient assez variables. Le gaz

---

(1) Aimé, *Note sur le fluor* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. LV, p. 443; 1839).

(2) G.-J. Knox et Th. Knox, *Philosophical Magaz. and Journal of Sciences*, t. IX, p. 107; et G.-J. Knox, *Philosophical Magaz.*, t. XVI, p. 192.

(3) Louyet, *Nouvelles recherches sur l'isolement du fluor* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 960).

Digitized by Google

recueilli était un mélange d'air, de chlore et d'acide fluorhydrique dont les propriétés se modifiaient suivant la durée de la préparation.

Les frères Knox se plaignirent aussi beaucoup de l'action de l'acide fluorhydrique sur les voies respiratoires, et à la suite de leurs travaux l'un d'eux rapporte qu'il a été forcé de passer trois années à Naples et qu'il en est revenu encore très souffrant. Quant à Louyet, entraîné par ses recherches, il ne prit pas assez de précautions pour éviter cette action irritante des vapeurs d'acide fluorhydrique, et il paya de sa vie son dévouement à la Science.

Les publications de Louyet ont amené M. Fremy à reprendre, vers 1850, cette question de l'isolement du fluor. M. Fremy étudia d'abord les fluorures métalliques; il démontra l'existence de nombreux fluorhydrates de fluorures, indiqua leurs propriétés et leur composition. Puis il fit réagir un grand nombre de corps gazeux sur ces différents fluorures; l'action du chlore, de l'oxygène fut étudiée avec soin. Enfin toute son attention fut attirée sur l'électrolyse des fluorures métalliques.

La plupart de ces expériences étaient faites dans des vases de platine, à des températures parfois très élevées. Lorsque, après cette étude générale des fluorures, M. Fremy reprit l'action du chlore sur les fluorures de plomb, d'antimoine, de mercure et d'argent, il montra nettement la presque impossibilité d'obtenir à cette époque ces fluorures absolument secs. Aussi l'on comprend que, dans ses recherches électrolytiques, ce savant se soit adressé surtout au fluorure de calcium.

Ayant vu combien les fluorures retiennent l'eau avec énergie, il revient toujours à cette fluorine qu'on trouve parfois dans la nature dans un grand état de pureté et

(1) Fremy, *Recherches sur les fluorures* (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVII, p. 5).

Digitized by Google

absolument anhydre. C'est ce fluorure de calcium, maintenu liquide à une haute température, que M. Fremy va électrolyser dans un vase de platine. Dans ces conditions, le calcium se porte au pôle négatif, et l'on voit, autour de la tige de platine qui constitue l'électrode négative et qui se ronge avec rapidité, un bouillonnement indiquant la mise en liberté d'un nouveau corps gazeux. Ce corps gazeux déplace l'iode des iodures; mais, aussitôt que l'on tente quelques essais, le métal alcalino-terreux, mis en liberté, perce la paroi de platine et tout est à recommencer; l'appareil a été mis hors d'usage en quelques instants.

Loin de se décourager par les insuccès, M. Fremy apporte au contraire, dans ces recherches, une persévérance incroyable. Il varie ses expériences, modifie ses appareils et les difficultés ne font que l'encourager à poursuivre son étude.

Deux faits importants se dégagent tout d'abord de ses travaux : l'un qui est entré immédiatement dans le domaine de la Science; l'autre qui semble avoir frappé beaucoup moins les esprits.

Le premier, c'est la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre, de l'acide fluorhydrique pur. Jusqu'aux recherches de M. Fremy, on avait ignoré l'existence de l'acide fluorhydrique vraiment privé d'eau.

Ayant préparé et analysé le fluorhydrate de fluorure de potassium, M. Fremy s'en sert aussitôt pour obtenir l'acide fluorhydrique pur et anhydre.

Il prépare ainsi un corps gazeux à la température ordinaire, qui se condense dans un mélange réfrigérant en un liquide incolore très avide d'eau.

Voilà donc un résultat d'une grande importance, préparation de l'acide fluorhydrique pur.

Le second fait, qui a passé je dirai presque inaperçu et qui m'a vivement intéressé, surtout à la fin de mes re-

Digitized by Google

cherches, c'est que le fluor a la plus grande tendance à s'unir à presque tous les composés par voie d'addition.

En un mot, le fluor forme avec facilité des composés ternaires et quaternaires. Faisons réagir le chlore sur un fluorure; au lieu d'isoler le fluor, nous préparerons un fluochlorure. Employons l'oxygène, nous ferons un oxyfluorure. Cette propriété nous explique l'insuccès des tentatives de Louyet, des frères Knox et d'autres opérateurs. Même en agissant sur des fluorures secs, dans une atmosphère de chlore, de brome ou d'iode, nous aurons plutôt des composés ternaires que du fluor libre. Ce point a été nettement mis en évidence par M. Fremy. Et le Mémoire de ce savant comportait un si grand nombre d'expériences, qu'il semble avoir découragé les chimistes, arrêté l'essor de nouvelles études. Depuis 1856, date de la publication du Mémoire de M. Fremy, les recherches sur l'acide fluorhydrique et sur l'isolement du fluor sont peu nombreuses. La question paraît subir un temps d'arrêt.

Cependant, en 1869, un chimiste anglais, Gore, reprend avec méthode l'étude de l'acide fluorhydrique. Il part de l'acide fluorhydrique anhydre préparé par la méthode de M. Fremy ; il détermine son point d'ébullition, sa tension de vapeurs aux différentes températures, enfin ses principales propriétés. Il étudie ensuite l'électrolyse de l'acide fluorhydrique, soit pur, soit additionné d'autres acides; enfin, il cite un grand nombre d'observations sur l'action de l'acide fluorhydrique anhydre au contact des métalloïdes, des métaux et de différents sels. Son Mémoire est d'une exactitude remarquable.

Je dois rappeler qu'antérieurement Faraday avait démontré, d'une façon très nette, que l'acide fluorhydrique absolument anhydre ne conduisait pas le courant. Dans le cas où l'acide renfermait une petite quantité d'eau, la décomposition électrolytique de ce dernier liquide se pro-

Digitized by Google

duisait seule, et, lorsque l'eau avait disparu, l'acide fluorhydrique arrêtait toute conductibilité. Ces expériences avaient été reprises et vérifiées par M. Gore.

Dans une deuxième série de recherches, M. Gore (1) étudie avec beaucoup de détails le fluorure d'argent, l'électrolyse de ce fluorure fondu et l'action que ce composé exerce sur différents métalloïdes. Il indique aussi avec détails la formation d'un certain nombre de composés ternaires et quaternaires formés par voie d'addition.

Enfin, Kammerer (2) a fait réagir l'iode à 60° sur le fluorure d'argent sec dans un tube de verre scellé après avoir expulsé l'air par un courant de vapeur d'iode. Dans ces conditions on obtiendrait, après vingt-quatre heures, un gaz qu'il serait possible de recueillir et de manier sur la cuve à mercure (3), gaz qui n'attaquerait pas le verre et qui serait immédiatement absorbé par une solution alcaline. Kammerer estimait que ce gaz pouvait être le fluor.

Pfaundler (4), qui a repris ces expériences, regarde le gaz obtenu comme un mélange de fluorure de silicium et d'oxygène.

Pour terminer cet historique déjà bien long, je rappellerai aussi les recherches si intéressantes de M. Guntz (5) sur la chaleur de neutralisation de l'acide fluorhydrique en présence des bases, et sur la chaleur de formation des fluorures.

---

(1) Gore, *Sur le fluorure d'argent* (*Chem. News*, t. XXI, p. 28, et t. XXIV, p. 291; et *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XIV, p. 38, t. XV, p. 187, et t. XVII, p. 33).

(2) Kammerer, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXXV, p. 452.

(3) Nous verrons à la fin de ce travail que le fluor est absorbé par le mercure à la température ordinaire.

(4) Pfaundler (*Wiener Acad. Berlin*, t XLVI, p. 258).

(5) Guntz, *Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor avec les métaux* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 24).

Digitized by Google

CHAPITRE I.

ACTION DE L'ÉTINCELLE D'INDUCTION SUR QUELQUES GAZ FLUORÉS.

La haute température fournie par l'étincelle de la bobine de Ruhmkorff, produisant souvent un dédoublement partiel des composés binaires, nous avons pensé qu'il était intéressant d'étudier cette action sur un certain nombre de gaz fluorés.

Fluorure de silicium.

Nous avons employé dans ces recherches le dispositif si commode indiqué par M. Berthelot (1). Dans une éprouvette de verre placée sur la cuve à mercure se trouve un certain volume de fluorure de silicium. Ce gaz, qui a été desséché au moment de la préparation, est laissé pendant cinq à six heures en présence d'une baguette de potasse fondue au creuset d'argent, afin d'être certain qu'il ne renferme plus d'humidité.

Deux tubes recourbés, remplis de mercure, donnent passage aux fils de platine qui amènent le courant (*fig.* 1). Nous nous sommes servi dans ces expériences d'une bobine actionnée par trois éléments Grenet, pouvant donner facilement dans l'air des étincelles de $0^m,04$.

On avait soin de bien faire jaillir l'étincelle entre les fils de platine maintenus au milieu de l'éprouvette, de telle sorte que cette étincelle ne pût s'étaler sur une paroi de verre. Enfin le mercure, l'éprouvette et les tubes étaient desséchés avec le plus grand soin.

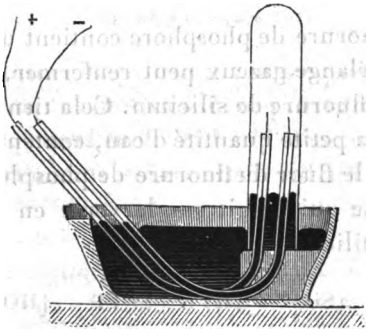
Lorsque l'étincelle a passé pendant une heure, on arrête l'expérience et on laisse le gaz reprendre la température

(1) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 340.

Digitized by Google

du laboratoire. Il ne s'est produit aucun dépôt de silicium, l'éprouvette de verre n'a pas été dépolie, le volume

Fig. 1.



est resté constant et les propriétés du gaz n'ont pas varié.

La même expérience répétée sur un mélange à volumes égaux de fluorure de silicium et d'oxygène a donné des résultats identiques.

Trifluorure de phosphore.

L'action de l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore a été décrite avec détails dans un Mémoire précédent (1). Nous rappellerons donc rapidement les résultats. Si le gaz trifluorure de phosphore est absolument sec, le volume diminue, il se dépose du phosphore sur la paroi de l'éprouvette et l'on obtient finalement un mélange gazeux de trifluorure et de pentafluorure de phosphore. Comme il n'y a pas formation de fluorure de silicium (l'éprouvette n'est même pas dépolie), il faut ad-

(1) H. Moissan, *Sur la préparation et les propriétés du trifluorure de phosphore* (*Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. VI, p. 433).

Digitized by Google

mettre que le fluor, mis en liberté, se porte aussitôt sur le trifluorure en excès pour donner du pentafluorure de phosphore

$$5PhFl^3 = 3PhFl^5 + 2Ph.$$

Si le trifluorure de phosphore contient une trace d'humidité, le mélange gazeux peut renfermer, après l'expérience, $\frac{1}{5}$ de fluorure de silicium. Cela tient à ce que l'hydrogène de la petite quantité d'eau, contenue dans le gaz, fournit avec le fluor du fluorure de phosphore, de l'acide fluorhydrique qui réagit sur le verre en produisant du fluorure de silicium et de l'eau

$$2SiO^2 + 4HFl = Si^2Fl^4 + 4HO.$$

Cette nouvelle quantité d'eau est décomposée à son tour et l'action se continue. Une très petite quantité de vapeur d'eau peut ainsi, sous l'action de l'étincelle, transformer une quantité relativement très grande de fluorure de phosphore en fluorure de silicium. Après l'expérience, la surface intérieure de l'éprouvette est complètement dépolie.

Si cette action de l'étincelle dure plusieurs heures, la décomposition se ralentit. Le fluorure de silicium formé n'est pas détruit par l'étincelle, il entrave l'expérience et vient la limiter.

J'ai réalisé aussi cette expérience à laquelle avait songé Humphry Davy : faire brûler un fluorure de phosphore dans l'oxygène. Un mélange de 4^{vol} de trifluorure de phosphore et de 2^{vol} d'oxygène placé dans une éprouvette de verre sur la cuve à mercure est traversé par une étincelle d'induction. Une violente détonation se produit ; il n'y a pas formation d'acide phosphorique et mise en liberté de fluor, comme l'espérait le savant anglais, mais le trifluorure et l'oxygène s'unissent pour produire un nou-

Digitized by Google

veau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore (¹)

$$PhFl^3 + O^2 = PhFl^3O^2.$$

C'est là un nouvel exemple de la facilité que possède le fluor de fournir des produits d'addition.

Pentafluorure de phosphore.

M. Thorpe n'avait pas réussi à dédoubler le gaz pentafluorure de phosphore, sous l'action de l'étincelle d'induction. Nous avons répété cette expérience en prenant les plus grandes précautions pour n'agir que sur un gaz bien privé d'humidité. Nous avons vu précédemment que le pentafluorure de phosphore sec, produit dans la décomposition du trifluorure par l'étincelle, n'attaque pas le verre.

L'éprouvette graduée, dans laquelle doit se faire la décomposition, est portée à 200°, puis refroidie vers 80° et emplie alors de mercure sec. On la retourne aussitôt sur la cuve à mercure, en ayant bien soin de prendre le métal au moment même de l'expérience, dans un flacon à robinet renfermant de l'acide sulfurique. La cuve à mercure en porcelaine a été desséchée à l'étuve, ainsi que les fils de platine et les tubes de verre.

Du pentafluorure de phosphore entièrement absorbable par l'eau et bien exempt de fluorure de silicium est introduit dans l'appareil; on dispose les fils de platine dans l'axe de l'éprouvette, de telle sorte que l'étincelle ne touche pas la paroi de verre, puis, au moyen d'un fil de platine, on fait passer au milieu du gaz un morceau de potasse fondue au creuset d'argent, afin d'enlever les dernières traces d'humidité qui pourraient provenir de la manipulation de l'appareil. La potasse est retirée plu-

(¹) H. Moissan, *Sur un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1245).

Digitized by Google

sieurs heures après ; on note le niveau du mercure dans l'éprouvette, la pression et la température ; on fait alors passer une série d'étincelles d'induction entre les deux fils de platine.

Lorsque l'on se sert d'une bobine fournissant dans l'air des étincelles de $0^m,04$, on n'obtient aucune décomposition. Après refroidissement, le volume est resté le même, les parois de l'éprouvette n'ont pas été attaquées, le mercure a conservé toute sa netteté et les propriétés du gaz ne sont en rien changées. C'est bien là le résultat obtenu par M. Thorpe (1).

Il n'en est plus de même si l'on emploie une forte bobine pouvant donner dans l'air des étincelles de $0^m,20$. Dans ces conditions, l'expérience étant disposée comme précédemment, on ne tarde pas à voir l'éprouvette se dépolir, la surface du mercure s'attaquer et perdre son brillant. Dans nos expériences, nous laissions le plus souvent passer l'étincelle pendant une heure. On abandonnait ensuite l'appareil de façon à laisser refroidir l'éprouvette qui s'était beaucoup échauffée. On notait enfin la température et la hauteur du mercure ; le volume du gaz avait diminué.

Si l'on fait l'analyse de ce gaz après le passage des étincelles, on voit qu'il a subi une assez profonde modification. Mis en présence de l'eau, il abandonne de la silice, ce qui indique la formation du fluorure de silicium ; enfin il reste un gaz (parfois jusqu'à 15 pour 100) qui n'est plus absorbable immédiatement par l'eau, qui est absorbable par une solution alcaline et qui présente toutes les réactions du trifluorure de phosphore.

Sous l'action de puissantes étincelles d'induction, le pentafluorure s'est donc dédoublé en trifluorure et en fluor

$$PhFl^5 = PhFl^3 + Fl^2.$$

(1) THORPE, *Sur le pentafluorure de phosphore* (*Proceedings of the Royal Society*, t. XXV, p. 122).

Digitized by Google

Ce dernier corps a attaqué le mercure et le verre, il s'est produit du fluorure de silicium et du fluorure de mercure. En même temps le fluorure a légèrement diminué; cela tient, pensons-nous, à ce qu'une partie du pentafluorure de phosphore, sous l'action surtout de l'élévation de température, s'est combinée aux alcalis du verre. L'éprouvette lavée avec de l'eau distillée donne une solution de fluorure et de phosphates alcalins.

Voici les résultats de deux expériences :

	cc
$PhFl^5$. Volume primitif à 0° et à 760^{mm}	98,60
Volume final à 0° et à 760^{mm}	95,25
Volume du trifluorure à 0° et à 760^{mm}	14,22
Trifluorure formé, pour 100	14,62
$PhFl^5$. Volume primitif à 0° et à 760^{mm}	72,30
Volume final à 0° et à 760^{mm}	70,26
Volume du trifluorure à 0° et à 760^{mm}	10,06
Trifluorure formé, pour 100	13,91

En résumé, le pentafluorure de phosphore ne présente pas le facile dédoublement du pentachlorure qui a permis à M. Cahours d'employer avec succès ce composé à la chloruration des corps organiques. Il est beaucoup plus stable et ne se dédouble que sous l'action de très fortes étincelles d'induction. L'expérience, qui se fait dans des vases de verre, en présence du mercure, ne peut pas servir à caractériser le fluor; car, dans ces conditions, il se produit immédiatement du fluorure de silicium et du fluorure de mercure.

Fluorure de bore.

Soumis à l'action de l'étincelle d'induction, le fluorure de bore n'a pas présenté de propriétés nouvelles. Le volume est resté constant et la paroi de verre n'a pas été attaquée. Il ne s'était pas produit de fluorure de silicium.

Digitized by Google

Fluorure d'arsenic.

Le trifluorure d'arsenic $AsFl^3$ a été préparé par Dumas, qui, après avoir été blessé en recueillant une certaine quantité de ce produit, a cependant étudié ses propriétés principales (1).

Mac Ivor (2) a déterminé la densité, le point d'ébullition, et indiqué une nouvelle méthode de préparation de ce fluorure d'arsenic.

A la suite de nos recherches sur les fluorures de phosphore, nous avons été amené à reprendre l'étude des propriétés de ce composé (3).

Le trifluorure d'arsenic qui bout à 63° peut facilement être maintenu à l'état gazeux et soumis, comme les corps précédents, à l'action de fortes étincelles d'induction. Le haut de l'éprouvette de verre dans laquelle se fait l'expérience est alors entouré d'un manchon qu'on peut faire traverser par un courant de vapeur d'eau. Cette éprouvette est placée sur la cuve à mercure et l'on dispose les fils conducteurs dans des tubes de verre, courbés comme précédemment. On fait passer dans l'éprouvette remplie de mercure sec une petite ampoule de fluorure d'arsenic, dont on brise la pointe au moyen d'un agitateur, et l'on fait circuler ensuite le courant de vapeur d'eau. Cet appareil a déjà été indiqué par M. Berthelot pour étudier l'action de l'étincelle d'induction sur des corps liquides facilement vaporisables. On ne doit pas oublier dans cette expérience que le fluorure d'arsenic est un composé dange-

(1) DUMAS, *Note sur quelques composés nouveaux*, extraite d'une Lettre de Dumas à Arago (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXI, p. 433, et *Traité de Chimie*, t. I, p. 359).

(2) MAC YVOR, *Sur le fluorure d'arsenic* (*Chemical News*, t. XXX, p. 169, et t. XXXII, p. 232).

(3) H. MOISSAN, *Sur le trifluorure d'arsenic* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 874; 1884).

Digitized by Google

reux à manier qui, mis en contact avec la peau, produit des ulcérations profondes et douloureuses.

L'expérience dure une heure. On laisse ensuite refroidir l'appareil; on ferme avec soin les tubes qui ont permis l'arrivée et la sortie de la vapeur d'eau, puis on transvase sur la cuve à mercure le gaz produit. Ce dernier est formé en grande partie de fluorure de silicium; cependant quelques-unes de ses propriétés peuvent laisser croire qu'une trace de fluor a pu échapper à l'action du verre. Ce gaz attaque, en effet, légèrement le mercure lorsqu'il vient d'être préparé. Il déplace l'iode d'une solution d'iodure de potassium, de façon à colorer en rose très nettement quelques centimètres cubes de chloroforme. Ce sont là encore des réactions qui ne présentent pas une grande netteté.

Les fils de platine étaient recouverts, après l'expérience, d'une couche noire d'arsenic; la paroi de l'éprouvette avait été dépolie, mais ne présentait pas de dépôt d'arsenic.

L'action de l'étincelle d'induction agit bien dans ces conditions comme le ferait la chaleur.

Sous l'action de la chaleur, dans une cloche de verre, le trifluorure de phosphore se dédouble en phosphore, acide phosphorique et fluorure de silicium. La quantité d'oxygène abandonnée par l'acide silicique n'est pas suffisante, en effet, pour transformer la totalité du phosphore en acide phosphorique

$$4\,PhFl^3 + 6\,SiO^2 = 3\,Si^2Fl^4 + 12\,O + 4\,Ph.$$

Au contraire, dans les mêmes conditions, le trifluorure d'arsenic en présence de silicates alcalins ne produit pas de dépôt d'arsenic; ce corps est complètement transformé en acide arsénieux par l'oxygène de la silice

$$4\,AsFl^3 + 6\,SiO^2 = 3\,Si^2Fl^4 + AsO^3.$$

Digitized by Google

CHAPITRE II.

ACTION DU PLATINE AU ROUGE SUR LES FLUORURES DE PHOSPHORE ET LE FLUORURE DE SILICIUM.

Depuis les recherches de M. Fremy, on sait que le fluorure de platine produit dans l'électrolyse des fluorures alcalins se décompose sous l'influence d'une température élevée, et qu'il ne reste finalement dans l'appareil que de la mousse de platine. Il était donc logique de penser que, si l'on pouvait combiner au rouge sombre un fluorure gazeux à la mousse de platine, il serait possible d'en séparer le fluor en portant rapidement la masse au rouge vif.

Afin de s'assurer par un premier essai si le platine au rouge exerçait une action sur les fluorures de phosphore, nous nous y sommes pris de la façon suivante :

Trois éléments Bunsen affaiblis ont été disposés de façon à obtenir un courant aussi constant que possible et l'on a fermé le circuit. Grâce à un courant dérivé, on pouvait à volonté faire passer le courant, soit dans le fil de cuivre qui réunissait les pôles, soit dans un fil de platine d'un diamètre tel que, entouré d'air, il était porté au rouge à une température bien inférieure à celle de son point de fusion.

Le fil de platine était ensuite placé dans une atmosphère de trifluorure de phosphore, et il était traversé à nouveau par le même courant. On voyait aussitôt le platine fondre rapidement. Cette expérience, répétée dans le pentafluorure de phosphore, a donné des résultats un peu différents. Au moment de la fusion du platine, le volume a augmenté brusquement, puis il a diminué, et la surface du mercure est devenue noire.

En résumé, le platine au rouge détruit les fluorures de phosphore et un composé assez fusible se forme, proba-

Digitized by Google

blement du phosphure de platine. En même temps la paroi de l'éprouvette dans laquelle se faisait l'expérience était dépolie et la surface du mercure s'était ternie.

Le dispositif était à peu près le même que celui employé par M. Berthelot pour l'électrolyse des gaz, et les fils de cuivre traversant le mercure étaient entourés de gutta-percha.

Nous avons alors repris cette expérience en employant un appareil qui permît de mettre en réaction une plus grande quantité de ces gaz fluorés. Ces recherches ne pourraient être tentées que dans des vases ne contenant pas de silice et dans des conditions où il serait possible de faire varier la vitesse du courant gazeux.

Voici comment l'expérience était disposée. De la mousse de platine préparée avec soin était lavée à l'acide fluorhydrique, puis à l'eau distillée, de façon à lui enlever toute trace de silice, et enfin calcinée. On plaçait cette matière sèche au milieu d'un tube de platine de 80^{cm} de longueur et de $1^{cm},5$ de diamètre.

La partie de l'appareil qui devait être maintenue au rouge était placée dans un tube de porcelaine bien vernissé. Deux tubes de verre passaient au travers des bouchons et permettaient de faire circuler un courant d'azote dans l'espace annulaire. Les extrémités du cylindre de platine portent un pas de vis dans lequel s'engage un tube de platine beaucoup plus petit servant au dégagement du gaz.

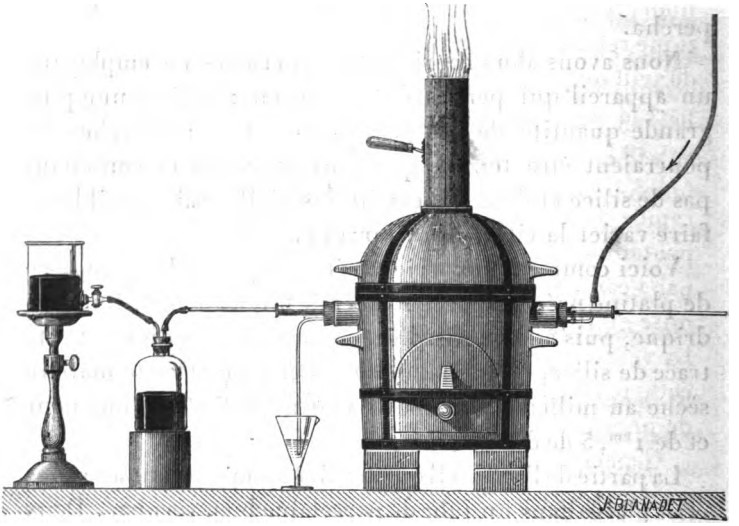
L'appareil étant chauffé, on commence par faire passer dans le tube intérieur un courant d'hydrogène pur, de façon à entraîner tous les gaz étrangers. Une heure après, l'hydrogène est remplacé par un courant d'azote et la mousse de platine se refroidit dans ce gaz inerte.

Pendant toute la durée de l'expérience, l'azote pur et sec traverse l'espace annulaire. En employant cet artifice, on peut chauffer le tube sans craindre que les gaz du foyer puissent pénétrer au travers de la paroi de platine.

Digitized by Google

Enfin le gaz qui doit arriver dans le tube de platine est déplacé du flacon qui le renferme au moyen de mercure sec, en employant les précautions indiquées par M. Berthelot dans ses études de calorimétrie. La *fig.* 2

Fig. 2.



montre nettement la disposition très simple qui permet à volonté d'arrêter ou de régler le courant gazeux.

Dans quelques expériences, faites avec le trifluorure de phosphore et le fluorure de silicium, l'appareil producteur de gaz sec et pur pouvait être mis en communication directe avec le tube de platine; mais, dans ce cas, un robinet à trois voies placé sur le passage du gaz pouvait servir à un moment donné à isoler l'appareil de platine. Le courant gazeux de trifluorure de phosphore ou de fluorure de silicium se rendait alors sur une petite cuve à mercure qui n'est pas indiquée sur la figure précédente.

Digitized by Google

Trifluorure de phosphore.

Lorsque l'appareil est monté, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, on porte le tube de platine au rouge et l'on déplace lentement par le mercure du gaz trifluorure de phosphore desséché au moyen de potasse caustique refondue au creuset d'argent. L'appareil étant rempli de trifluorure, si l'on arrête le courant gazeux, un vide partiel se produit ; le fluorure phosphoreux est absorbé par le platine.

L'expérience est différente si l'on maintient un courant rapide de gaz ; il se produit alors une petite quantité de pentafluorure de phosphore, instantanément absorbable par l'eau, ce qui indique qu'une certaine partie du fluor mise en liberté s'est reportée sur l'excès de trifluorure. La réaction semble donc tout d'abord être la même que celle produite par l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore.

Cependant le gaz que l'on obtient dans ces conditions présente quelques réactions particulières. Il décompose de suite une solution d'iodure de potassium et met de l'iode en liberté, de façon à colorer fortement du chloroforme. Il attaque le mercure ; enfin, recueilli dans une ampoule de verre, desséchée avec le plus grand soin, il la dépolit en peu de temps. Cette ampoule, ouverte ensuite sur l'eau, donne un léger dépôt de silice, indiquant l'existence d'une petite quantité de fluorure de silicium. Le gaz employé, essayé avant l'expérience, ne fournissait pas en présence de l'eau trace de silice. J'ai insisté, dans un autre Mémoire (1), sur les précautions à prendre pour éviter les composés du silicium dans la préparation du trifluorure de phosphore.

(1) *Sur la préparation du trifluorure de phosphore* (*vide supra*).

Digitized by Google

Si l'on fait passer le gaz qui a traversé le tube de platine dans une solution d'iodure de potassium additionnée d'empois d'amidon, il se produit une intense coloration bleue. Mais ici nous devons faire des réserves. La décomposition d'un semblable mélange est produite par un grand nombre de réactifs. Il fallait donc étudier tout d'abord l'action des deux fluorures de phosphore sur cet iodure de potassium.

Le trifluorure de phosphore, en présence du mélange d'empois d'amidon et d'iodure de potassium ne s'absorbant que très lentement, ne donne une coloration qu'après quelques heures. Le pentafluorure fournit une teinte rouge lie de vin, qui finit par passer au violet. Enfin un mélange de ces deux gaz renfermant un excès de trifluorure ne donne pas de coloration instantanée, ce qui a lieu avec le gaz dont nous parlions plus haut. Malgré cela, je ne regarde pas cette expérience comme concluante ; cette réaction colorée est produite si facilement, comme je le disais plus haut, qu'il est bon de s'en défier. Ce qui nous a semblé le plus net est encore l'attaque du mercure et du verre.

Je ne pense pas, du reste, que cette réaction puisse jamais fournir un dédoublement complet en fluor et en phosphore ; en voici la raison. Cette expérience sur l'action du platine m'a démontré que, non seulement le phosphore était fixé par le métal, qu'il se formait un phosphure de platine, mais encore que le fluor était retenu aussi, même à haute température. Si l'on prend la mousse de platine, qui a été chauffée dans le trifluorure de phosphore, on voit qu'elle a changé d'aspect. Elle est lourde, en partie fondue ; vient-on à la chauffer dans un vase de plomb, en présence de l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide fluorhydrique.

Il y a donc eu fixation, non seulement du phosphore, mais aussi du fluor. C'est ce qui explique que, lorsque

Digitized by Google

l'expérience marche lentement, la pression du gaz diminue dans l'appareil. Lorsque le courant gazeux est rapide, une petite quantité de fluor mis en liberté est entraînée, quitte la paroi chauffée où est la mousse de platine, et peut alors être décelée.

Le phosphure, ou plutôt le fluophosphure de platine fondu, qui reste après l'expérience, renferme environ de 70 à 80 pour 100 de platine.

Chaque expérience exige un nouveau tube de platine. Aussitôt qu'il s'est produit quelques grammes de phosphure, l'appareil est perdu. Il arrive parfois, si la température n'est pas très élevée, que le métal se recouvre d'une matière cristalline; dès qu'on le porte au rouge vif, il fond sur une longueur de plusieurs centimètres.

L'action du trifluorure de phosphore sur la mousse de platine a été répétée trois fois dans un tube de même métal. Les résultats ont toujours été identiques. Pour bien se rendre compte de la formation du pentafluorure de phosphore, on a repris cette expérience dans un tube de cuivre rouge contenant, comme précédemment, de la mousse de platine. Dans ce cas, le gaz recueilli n'attaque plus le mercure, mais il est formé, comme précédemment, d'un mélange de trifluorure et de pentafluorure. Il est facile de doser ce dernier corps en plaçant le gaz recueilli sur le mercure au contact d'une petite quantité d'eau. Dans ces conditions, le pentafluorure de phosphore est de suite absorbé et, si l'on ajoute de la potasse, le trifluorure disparaît à son tour.

	cc	cc
Gaz recueilli sur le mercure.....	45	48
Après absorption par l'eau.....	39,2	40,10
Après potasse.....	0,4	0,5

Le résidu était formé d'azote et ne renfermait pas d'oxygène. La petite quantité de ce dernier gaz qui pouvait se trouver dans l'appareil avait en effet été transformée

Digitized by Google

en oxyfluorure de phosphore $PhFl^3O^2$ absorbable par l'eau.

On voit donc que, par son passage sur la mousse de platine, le trifluorure nous a fourni 12,80 pour 100 de pentafluorure de phosphore.

Pentafluorure de phosphore.

Les résultats fournis par l'action du pentafluorure de phosphore sur le platine au rouge sont beaucoup plus nets que ceux donnés par le trifluorure. J'ai obtenu dans ces expériences un certain nombre de réactions importantes sur lesquelles je n'ai encore rien publié, car leur explication ne pouvait être donnée avec certitude que lorsqu'on connaîtrait les propriétés du fluor.

Le gaz pentafluorure du phosphore employé dans ces recherches avait été préparé par l'action du brome sur le trifluorure de phosphore (1). Ce gaz était absolument sec, car il n'attaquait pas le verre des flacons dans lesquels il était conservé.

Il était pur, entièrement absorbable, sur la cuve à mercure, par l'eau privée d'air, sauf un onglet presque imperceptible; enfin, le liquide obtenu dans ces conditions ne contenait pas de brome.

L'appareil avait été disposé comme précédemment et l'on avait eu soin de ne mettre en longueur que 10^{cm} environ de mousse de platine, de façon que cette substance soit entièrement portée au rouge. De plus, un serpentin de plomb traversé par de l'eau à 0° refroidissait le tube de platine aussitôt sa sortie du fourneau. Ce dernier était fortement chauffé par un feu de coke en menus morceaux, activé par un bon tirage.

(1) H. MOISSAN, *Action du chlore, du brome et de l'iode sur le trifluorure de phosphore* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VII, p. 468).

Digitized by Google

Voici les conditions dans lesquelles on a fait l'expérience. Le tube plein d'azote renfermant la mousse de platine était porté au rouge vif; on balayait l'appareil par un rapide courant de pentafluorure de phosphore, puis on modérait l'arrivée du gaz. Cinq minutes plus tard, on faisait passer le gaz avec une vitesse plus grande et l'on étudiait alors ses propriétés à l'extrémité du tube de platine. Pour cela on avait placé au préalable plusieurs corps solides dans des tubes de verre portant une petite sphère à leur extrémité. Ces tubes à essais avaient un diamètre tel que l'ajutage de platine qui terminait l'appareil pouvait pénétrer avec facilité jusqu'à la sphère, c'est-à-dire au contact même du corps solide à étudier. Ces petits tubes séchés d'abord à l'étuve à 100° avaient été placés ensuite sous une cloche contenant de la potasse caustique. On en prenait un au moment même de faire chaque expérience.

Si l'on place un fragment d'iodure de potassium sec au contact du gaz qui se dégage par le petit tube de platine, il devient immédiatement noir : de l'iode est mis en liberté.

Le silicium cristallisé perd aussitôt son brillant, noircit nettement, sans présenter aucun phénomène d'incandescence. Seulement le tube à essai retiré, bouché avec le doigt, puis porté sur la cuve à eau, indique la présence du fluorure de silicium. Le pentafluorure de phosphore analysé précédemment ne donnait pas de dépôt de silice au contact de l'eau.

Du phosphore sec s'est enflammé au contact du gaz.

Du mercure brillant a noirci, enfin le verre a été attaqué avec formation de fluorure de silicium.

Cette expérience de la décomposition partielle du pentafluorure de phosphore a été répétée deux fois dans un tube de platine et les résultats ont été les mêmes.

Tous ces caractères indiquent bien que le gaz obtenu

Digitized by Google

présente des réactions plus énergiques que celles du pentafluorure de phosphore. L'attaque lente du silicium, l'inflammabilité du phosphore, l'attaque du mercure, différencient nettement les propriétés de ce gaz de celles du pentafluorure. Mais, en réalité, le nouveau gaz actif dégagé dans cette décomposition est noyé dans un excès de pentafluorure.

C'est d'ailleurs grâce à cela qu'il a pu échapper à l'action du platine chaud, de telle sorte que, si ces expériences étaient faites pour nous encourager, elles étaient loin cependant de résoudre la question de l'isolement du fluor. Elles semblaient démontrer plutôt l'inutilité des réactions entreprises à haute température.

Nous avons alors reporté à nouveau nos efforts sur l'action du courant électrique sur quelques composés fluorés liquides, étude qui fait le sujet du Chapitre suivant.

Fluorure de silicium.

Il était à espérer qu'au rouge vif le fluorure de silicium pourrait, en présence de la mousse de platine, former du siliciure de platine facilement fusible et du fluorure de platine qui, grâce à la température élevée, se dédoublerait en mousse de platine et fluor.

Cette expérience a été réalisée avec le dispositif précédent et a fourni un gaz dont une seule propriété semblait différente de celles du fluorure de silicium. Le mélange gazeux attaquait en effet légèrement le mercure. 100^{cc} mesurés dans une éprouvette de verre ont diminué de 2^{cc} en douze heures au contact du mercure et la surface brillante de ce dernier a été noircie et couverte de crasse. En même temps la paroi de l'éprouvette était dépolie.

Le fluorure de silicium employé dans ces expériences était préparé dans un vase de verre à parois épaisses, par l'action de l'acide sulfurique pur, sur un mélange de

Digitized by Google

fluorure de silicium et de silice, cette dernière provenant de la préparation de l'acide fluosilicique. Le gaz obtenu qui renfermait encore de l'acide fluorhydrique passait dans un tube rempli de coton de verre et maintenu au rouge sombre. Grâce à cette disposition, on peut obtenir avec facilité du fluorure de silicium exempt de vapeurs d'acide fluorhydrique.

Cette expérience a été variée de différentes façons : on a fait passer, par exemple, sur la mousse de platine portée au rouge, un mélange de fluorure de silicium et d'oxygène préparé par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique. Le gaz recueilli n'était pas doué de propriétés nouvelles.

CHAPITRE III.

ÉLECTROLYSE DU FLUORURE D'ARSENIC.

Ainsi que je le faisais remarquer dans les généralités de ce Mémoire, le fluorure d'arsenic, corps liquide à la température ordinaire, composé binaire formé d'un corps solide, l'arsenic, et d'un corps gazeux, le fluor, semblait se prêter dans d'excellentes conditions à des expériences d'électrolyse. Aussi, dès le début de mes recherches sur les combinaisons du fluor et des métalloïdes, avais-je tenté cette expérience.

Du fluorure d'arsenic bien pur est placé dans un creuset de platine, qui sert d'électrode négative annulaire. Un fil de platine de petit diamètre, en contact avec le pôle positif, arrivait au milieu du creuset suivant son axe et s'arrêtait à un demi-centimètre du fond. Si l'on fait agir dans ces conditions le courant produit par 3 éléments Grenet, on voit l'arsenic former une couche noire sur la surface du creuset, mais aucun gaz ne se dégage au pôle positif. Cependant, si l'on trempe le fil de platine dans une solution d'iodure de potassium additionnée d'empois d'amidon, on obtient des stries bleues qui tombent lente-

Digitized by Google

ment au fond du verre, indiquant la décomposition du sel et la mise en liberté de l'iode. Vient-on à répéter cette expérience, en plaçant dans le mélange d'iodure de potassium et d'amidon l'électrode négative ou un fil de platine trempé dans le fluorure d'arsenic, on n'obtient aucune coloration violette. Cette expérience répétée une quinzaine de fois, et avec des échantillons différents de fluorure d'arsenic, est toujours identique. Il se forme donc autour du fil de platine une petite gaine gazeuse ayant la propriété de décomposer l'iodure de potassium.

L'expérience étant disposée ainsi que nous venons de l'indiquer, nous avons alors fait agir sur le fluorure d'arsenic le courant fourni par 25 éléments Bunsen montés en série. L'arsenic se dépose rapidement sur le creuset, tandis qu'il se dégage bulle à bulle un corps gazeux autour du fil de platine. Malheureusement le fluorure d'arsenic conduit mal l'électricité, la réaction est assez lente ; de plus, l'arsenic qui se dépose sur le platine est un corps mauvais conducteur qui interrompt le courant et, par conséquent, la décomposition. Après quelques minutes, l'expérience s'arrête. La surface du fil de platine formant le pôle positif est attaquée par le gaz qui se dégage. On sait qu'il en était de même dans les expériences de M. Fremy sur la décomposition des fluorures métalliques par l'électricité.

Encouragé par ce premier résultat, j'ai porté aussitôt tous mes efforts sur ces essais d'électrolyse du fluorure d'arsenic. J'ai essayé tout d'abord de rendre ce liquide meilleur conducteur en l'additionnant soit d'acide fluorhydrique anhydre, soit d'un fluorure métallique. Parmi les nombreux essais tentés dans cette voie, j'avais remarqué que le fluorhydrate de fluorure de potassium était le composé qui semblait donner les meilleurs résultats.

J'avais varié en même temps la disposition de l'appa-

Digitized by Google

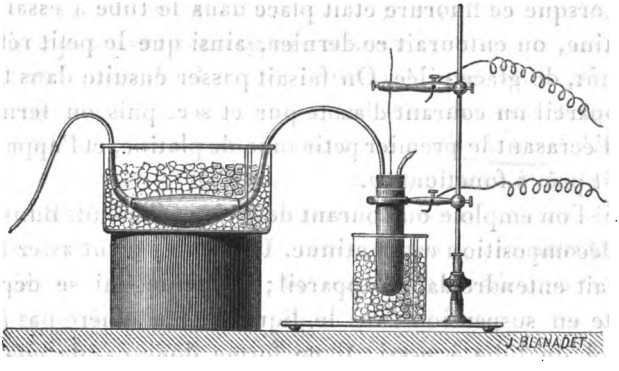
reil et je me servais à cette époque de vases de plomb, fermés, portant un tube abducteur, sur la forme desquels je n'insisterai pas.

J'ai interrompu plusieurs fois ces recherches sur le fluorure d'arsenic, mais j'étais cependant toujours ramené à cette question par l'espérance de vaincre les difficultés et de scinder le fluorure d'arsenic en arsenic solide et en fluor.

Finalement, je suis arrivé à électrolyser ce composé d'une façon continue, grâce au courant fourni par 70 à 90 éléments Bunsen.

L'appareil (*fig.* 3) dans lequel se fait l'expérience se

Fig. 3.



compose d'un tube à essai en platine, fermé par un bouchon en liège paraffiné portant deux tubes à dégagement en platine. Le premier, simplement recourbé à angle droit, servira à remplir l'appareil d'azote pur; il sera fermé ensuite pendant la durée de l'expérience. Le second met le tube à essai en communication avec un petit réfrigérant en platine, de forme allongée, qui servira à condenser les vapeurs de trifluorure d'arsenic. Ce réfrigérant porte un autre tube de platine, deux fois recourbé à angle

Digitized by Google

droit, qui peut amener le gaz sur une petite cuve remplie de mercure. Un anneau métallique, isolé par une tige de verre, entoure le tube à essai et permet de le mettre en communication avec le pôle négatif de la pile. Enfin une tige de platine, traversant le bouchon paraffiné et s'arrêtant à 1^{cm} environ du fond du tube à essai, servira d'électrode positive.

Le fluorure d'arsenic était préparé en chauffant dans une cornue de verre, en présence d'un excès d'acide sulfurique, un mélange à poids égaux d'acide arsénieux et de fluorure de calcium. On condensait les vapeurs dans un appareil de plomb et l'on rectifiait ensuite rapidement le liquide obtenu dans un alambic de platine, en ne recueillant que ce qui distillait entre 60° et 65°.

Lorsque ce fluorure était placé dans le tube à essai en platine, on entourait ce dernier, ainsi que le petit réfrigérant, de glace pilée. On faisait passer ensuite dans tout l'appareil un courant d'azote pur et sec, puis on fermait en l'écrasant le premier petit tube de platine, et l'appareil était prêt à fonctionner.

Si l'on emploie un courant de 70 à 90 éléments Bunsen, la décomposition est continue. Un bruissement assez fort se fait entendre dans l'appareil; l'arsenic qui se dépose reste en suspension dans le liquide et n'adhère pas à la paroi du tube à essai. Il ne forme donc pas de couche mauvaise conductrice capable d'interrompre le courant.

Les résultats de l'expérience sont différents suivant que le fluorure d'arsenic que l'on emploie a été ou n'a pas été rectifié après sa préparation. Nous n'avons pas besoin de rappeler que le fluorure d'arsenic doit être conservé à l'abri de l'humidité, que c'est un corps hygroscopique et miscible avec l'eau en toutes proportions.

Lorsque l'on soumet à un courant électrique intense le fluorure d'arsenic non rectifié, en même temps que l'arsenic se dépose, il se dégage d'une façon continue un corps

Digitized by Google

gazeux n'agissant pas sur le silicium amorphe ou cristallisé, et ne décomposant pas l'iodure de potassium sec ou en solution. Ce gaz présente toutes les propriétés de l'oxygène ; il est comburant, s'absorbe par le phosphore à froid et à chaud et se combine dans l'eudiomètre avec 2 volumes d'hydrogène pour fournir de l'eau.

Les analyses suivantes, exécutées sur des échantillons de gaz recueillis à la fin de l'expérience, démontrent bien que l'on obtient dans ce cas un dégagement lent, mais régulier, d'oxygène pur :

	I.	II.
Recueilli sur l'eau.....	17,2	24,6
Après potasse.....	17,2	24,6
Après acide pyrogallique + potasse.	0,6	0,3

Le gaz restant était incombustible.

Il a été possible, dans une semblable expérience, d'obtenir environ 300^{cc} à 400^{cc} d'oxygène. Comme le gaz recueilli ne renferme pas d'hydrogène, il est à penser qu'il existe, mélangé au trifluorure, un oxyfluorure d'arsenic qui se décompose dans cette électrolyse.

Si, en effet, l'on répète l'expérience avec du trifluorure d'arsenic dont le point d'ébullition soit de 63°, les résultats sont tout différents.

La décomposition du fluorure se produit bien d'une façon continue : nous trouverons dans le tube à essais un dépôt pulvérulent d'arsenic ; mais il ne se dégagera aucun gaz. Un manomètre placé à la suite de l'appareil n'indiquera pas d'augmentation de pression.

Pour nous rendre compte de cette expérience, nous avons alors repris le dispositif du creuset de platine que nous avons décrit au début de ce Chapitre, et nous avons regardé ce qui se produisait. Aussitôt que le courant de 70 éléments traverse le liquide, l'arsenic se dépose sur la paroi de platine et d'abondantes bulles gazeuses se for-

Digitized by Google

ment autour de la tige de platine. Seulement on peut voir ces bulles diminuer de diamètre à mesure qu'elles traversent le fluorure d'arsenic, de sorte que, lorsqu'elles arrivent à la surface du liquide, elles n'ont plus qu'un volume presque imperceptible.

La décomposition du fluorure d'arsenic se produit donc bien, mais le gaz formé autour de l'électrode négative est absorbé aussitôt par le trifluorure qui, sans doute, passe à l'état de pentafluorure.

L'expérience pourrait-elle être continuée avec succès lorsque la majeure partie du trifluorure sera transformée en pentafluorure? Cela n'est pas probable. Il est à croire que ce pentafluorure, si l'on pouvait ainsi le produire en assez grande quantité, réagirait à son tour sur l'arsenic pulvérulent qui est en suspension dans le liquide et l'attaquerait pour régénérer du trifluorure.

Nous étions arrivé dès lors à comprendre et à expliquer l'action du courant sur le trifluorure d'arsenic; ayant essayé vainement de préparer par des procédés chimiques un pentafluorure d'arsenic, il ne nous restait plus qu'à continuer ces recherches sur un autre composé fluoré.

J'ajouterai que, si cette étude, poursuivie pendant longtemps, ne m'a pas donné le fluor, elle m'a fourni de précieux renseignements sur l'électrolyse des composés fluorés liquides; elle m'a habitué à ces expériences délicates et m'a conduit enfin à la décomposition de l'acide fluorhydrique anhydre.

CHAPITRE IV.

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE RENFERMANT DU FLUORHYDRATE DE FLUORURE DE POTASSIUM, ET ISOLEMENT DU FLUOR.

Il était impossible d'utiliser, dans ces nouvelles recherches, l'appareil qui nous avait servi (*fig.* 3) dans l'élec-

Digitized by Google

trolyse du fluorure d'arsenic. L'acide fluorhydrique étant formé de deux corps gazeux, l'hydrogène et le fluor, il fallait les séparer au moment même de leur production. Nous avons alors employé un tube en U, en platine, dont chaque branche était fermée par un bouchon de liège enduit de paraffine. Ces deux bouchons portaient, suivant leur axe, une tige de platine qui amenait le courant et qui s'arrêtait à environ $0^{cm},5$ de la partie arrondie du tube en U. Sur chaque branche et au-dessous du bouchon était soudé un petit tube abducteur en platine, qui devait permettre aux gaz produits de se dégager. Enfin, comme l'acide fluorhydrique anhydre bout à $19°,4$ et qu'il était très important de faire passer le courant dans un liquide dont la température fût aussi éloignée que possible de son point d'ébullition, l'appareil était plongé dans un bain de chlorure de méthyle. On sait que cet éther se maintient en ébullition tranquille à — 23° et qu'en activant son opération par un courant d'air sec, on peut l'amener avec facilité à — 50°. Dans ces conditions, la différence de température entre + 19°,5 et — 50° est telle, que l'on peut tenter l'électrolyse sans craindre de noyer le gaz produit dans un grand excès de vapeurs d'acide fluorhydrique.

De plus, si le fluor est un élément possédant de grandes affinités chimiques, il est naturel de chercher à les atténuer autant que possible par une notable diminution de température.

Lorsque l'acide fluorhydrique (et nous verrons plus loin quels soins demande sa préparation) renferme une petite quantité d'eau, soit par manque de soin, soit qu'on l'ait ajouté avec intention, il se dégage tout d'abord, au pôle positif, de l'ozone qui n'exerce aucune action sur le silicium cristallisé. Au fur et à mesure que l'eau contenue dans l'acide est ainsi décomposée, on remarque, grâce à un ampère-mètre placé dans le circuit, que la conducti-

Digitized by Google

bilité du liquide décroît rapidement. Avec de l'acide fluorhydrique absolument anhydre, le courant ne passe plus. Dans plusieurs de nos expériences, nous sommes arrivé à obtenir un acide anhydre tel, qu'un courant de 35 ampères fourni par 50 éléments Bunsen était totalement arrêté pendant quatre heures.

Ce fait avait été établi d'ailleurs par Faraday, vérifié par M. Gore et par d'autres savants.

En résumé, cette expérience nous démontre :

1° Que l'acide fluorhydrique anhydre ne conduit pas le courant;

2° Que si l'acide fluorhydrique contient une petite quantité d'eau, cette dernière est décomposée tout d'abord et qu'il ne reste finalement dans l'appareil qu'un acide anhydre.

Nous souvenant alors des expériences tentées sur le fluorure d'arsenic, nous avons additionné l'acide fluorhydrique de fluorhydrate de fluorure de potassium bien sec. Nous rappellerons que les analyses de ce composé, faites par Berzélius, par M. Fremy, par M. Gore et par M. Guntz, conduisent exactement à la formule HFl, KFl.

Si, dans un creuset de platine contenant l'acide anhydre, on ajoute des fragments de fluorhydrate, on les voit disparaître avec rapidité. Le fluorhydrate de fluorure de potassium est très soluble dans l'acide fluorhydrique anhydre.

Plaçons ce liquide dans le petit appareil que nous avons décrit précédemment et faisons passer le courant. On remarque de suite qu'un corps gazeux se produit à chaque électrode. Un manomètre mis en communication avec le tube abducteur de la branche positive démontre nettement que le dégagement de gaz est continu. Cependant le silicium cristallisé placé auprès de l'ouverture du tube ne prend pas feu.

Il se produit par le petit tube de platine correspondant au pôle négatif un dégagement régulier d'hydrogène

Digitized by Google

pur, ne colorant pas une solution de pyrogallate de potasse.

Ce qui nous a frappé tout d'abord, dans cette expérience, c'est que, après quinze minutes, après soixante minutes, un courant de 35 ampères passait avec la même facilité; la décomposition était continue. Nous étions loin déjà de nos premières expériences sur le fluorure d'arsenic.

L'appareil fut démonté une heure plus tard; le bouchon de liège enduit de paraffine qui se trouvait fermer la branche négative et qui avait été en contact d'hydrogène saturé de vapeurs d'acide fluorhydrique était absolument intact. L'autre bouchon, au contraire, était carbonisé sur une profondeur d'au moins 1^{cm}. Cette expérience me parut très concluante; il s'était dégagé au pôle positif un gaz qui avait agi sur le liège d'une façon beaucoup plus active que le chlore, qui l'avait détruit pour s'emparer de l'hydrogène. L'électrode positive de platine était fortement corrodée, mais la partie annulaire du tube de platine se trouvant au-dessus du niveau de l'acide fluorhydrique ne paraissait pas endommagée. La tige de platine du pôle négatif n'avait pas été attaquée; on distinguait très bien à sa surface les stries parallèles dues à la filière.

Évidemment un corps gazeux doué de propriétés énergiques avait été produit au pôle positif. J'arrivai ainsi, après trois années de recherches, à la première expérience importante sur l'isolement du fluor.

Je fis faire aussitôt des bouchons en fluorine, qui entraient à frottement doux dans les branches du tube et qui laissaient passer suivant leur axe les électrodes de platine. Lorsque ces bouchons étaient ajustés, on les enduisait de gutta-percha fondue. Le tube en U contenant de l'acide fluorhydrique comme précédemment, l'expérience fut répétée. Le courant passa tout aussi bien; mais, après quelques minutes, la gutta-percha, qui se trouvait

Digitized by Google

du côté de l'électrode positive, fut liquéfiée sur certains points et mise hors de service. On fit l'expérience à nouveau avec de la gomme laque : le résultat fut identique. On tenta différents essais, qui tous furent inutiles ; et, comme chaque expérience exigeait la préparation d'acide fluorhydrique anhydre pur et la mise en marche d'une pile de 30 à 50 éléments, on comprendra aisément le temps perdu par ces expériences préliminaires. L'acide fluorhydrique est en effet un liquide qui attire l'humidité de l'air avec tant d'énergie, qu'il est très difficile de le conserver à l'état anhydre dans un flacon de platine. Comme nous avions besoin dans ces expériences d'un acide absolument exempt d'eau, je m'étais donc arrêté au seul procédé possible, celui qui consiste à le préparer au moment même de chaque expérience.

N'espérant pas trouver d'isolant convenable, je pensai alors à employer une fermeture gazeuse et à visser les bouchons sur l'ouverture de chaque branche du tube en U. J'estimais que la gaine gazeuse comprise dans le pas de vis empêcherait le gaz actif dégagé au pôle positif de se rendre jusqu'au corps isolant, et j'espérais ainsi obtenir une fermeture hermétique ne présentant que des surfaces de fluorine et de platine.

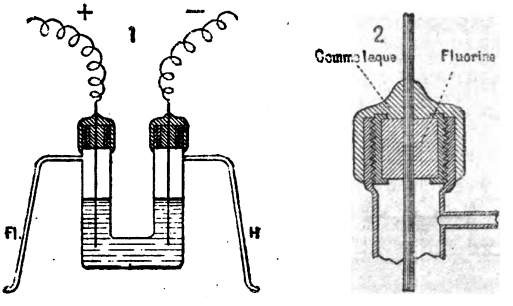
Description de l'appareil.

L'appareil se compose d'un tube de platine (*fig.* 4) deux fois recourbé à angle droit de $1^{cm},5$ de diamètre et d'une hauteur de $9^{cm},5$. Les deux extrémités sont fermées par des bouchons à vis formés d'un cylindre de spath fluor serti avec soin dans un cylindre creux de platine portant un pas de vis extérieur. Ce pas de vis compte 14 spires sur une hauteur de 12^{mm} (*fig.* 4). Chaque cylindre de fluorine laisse passer en son axe une tige carrée de platine de 2^{mm} de côté et de 12^{cm} de long, s'arrêtant à

Digitized by Google

environ 3^{mm} du fond du tube. Cette tige est en platine iridié à 10 pour 100 d'iridium, cet alliage étant moins attaquable que le platine pur; elle plonge, par son extrémité inférieure, dans le liquide à électrolyser. Enfin deux

Fig. 4.



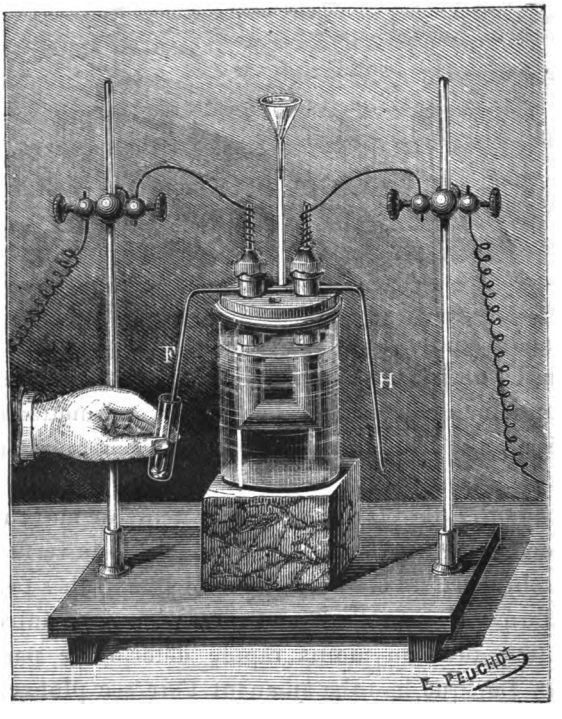
tubes abducteurs en platine, soudés à chaque branche du tube en U, un peu au-dessous des bouchons et au-dessus par conséquent du niveau du liquide, permettaient au gaz dégagé par l'action du courant de s'échapper au dehors.

Cet appareil de platine était maintenu au moyen d'un bouchon de liège dans un vase cylindrique de verre rempli de chlorure de méthyle (*fig.* 5). Deux tubes permettent, l'un l'arrivée d'un courant d'air sec, l'autre une absorption plus ou moins rapide déterminée par une trompe. Lorsque le tube amenant l'air sec plonge dans le chlorure de méthyle, il est facile, en activant l'évaporation, d'obtenir un froid de — 50°; lorsque, au contraire, ce tube ne fait qu'affleurer le liquide et que le courant d'air est modéré, on maintient l'éther à une température constante de — 23°. Aussitôt que le niveau du chlorure de méthyle baissait dans le manchon de verre, on détachait le tube de caoutchouc amenant l'air sec et, au moyen d'un entonnoir, on remplissait de nouveau l'appareil. On

Digitized by Google

peut aussi, et cela est plus commode, réunir le siphon à l'appareil, grâce à un tube épais de caoutchouc, et le maniement de la vis du siphon permet d'amener le chlorure de méthyle liquide dans le manchon de verre. On

Fig. 5.



évite dans ce cas de répandre dans l'air d'abondantes vapeurs de chlorure de méthyle, qui finissent par incommoder, surtout lorsque l'expérience doit durer plusieurs heures. Nous ajouterons qu'il est indispensable de disposer l'appareil sous une hotte pourvue d'un bon tirage et dans une pièce suffisamment aérée.

Les deux tiges de platine iridié servant d'électrode

Digitized by Google

étaient mises en communication, au moyen d'un gros fil de platine contourné en spirale, avec les conducteurs de la pile. Deux tiges de verre, disposées ainsi que l'indique la *fig.* 5, supportaient deux petits cylindres de cuivre qui, au moyen de vis de pression, réunissaient les fils conducteurs. Un commutateur Bertin permettait d'interrompre le courant à volonté, et un ampère-mètre, placé dans le circuit, fournissait des indications suffisantes sur l'intensité du courant et sur la conductibilité du liquide.

Préparation du fluorhydrate de fluorure de potassium et de l'acide fluorhydrique anhydre.

Nous avons préparé l'acide fluorhydrique, par le procédé de M. Fremy, en prenant les plus grandes précautions pour obtenir ce composé anhydre.

On choisit un volume connu d'acide fluorhydrique du commerce, préparé avec soin, et l'on en neutralise le quart au moyen d'une solution de potasse à l'alcool, ou mieux de carbonate de potasse pur obtenu au moyen du bicarbonate. Les deux parties sont ensuite mélangées, et l'on distille au bain d'huile à 120° dans une cornue de plomb. A cette température le fluosilicate de potasse n'est pas décomposé et l'on recueille un acide débarrassé de la silice que l'acide fluorhydrique du commerce renferme en notable quantité (1).

Cet acide est alors divisé en deux parties, et l'on en sature exactement la moitié par du carbonate de potasse pur. La solution de fluorure neutre de potassium ainsi obtenue est additionnée de l'autre portion d'acide fluorhydrique et transformée en fluorhydrate de fluorure. Ce

(1) La Société centrale de produits chimiques nous a préparé plusieurs fois par ce procédé de l'acide fluorhydrique bien exempt de silice.

Digitized by Google

dernier sel est desséché au bain-marie à 100°, et la capsule de platine qui le contient est placée ensuite dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré et de deux ou trois bâtons de potasse fondue au creuset d'argent. L'acide et la potasse sont remplacés tous les matins pendant quinze jours, et le vide est toujours maintenu dans les cloches à $0^m,02$ de mercure environ.

Il faut avoir soin, pendant cette dessiccation, de pulvériser le sel chaque jour dans un mortier de fer, afin de renouveler les surfaces; lorsque le fluorhydrate ne contient plus d'eau, il tombe en poussière et peut alors servir à préparer l'acide fluorhydrique. Il est à remarquer que le fluorhydrate de fluorure de potassium bien préparé n'est pas déliquescent comme le fluorure.

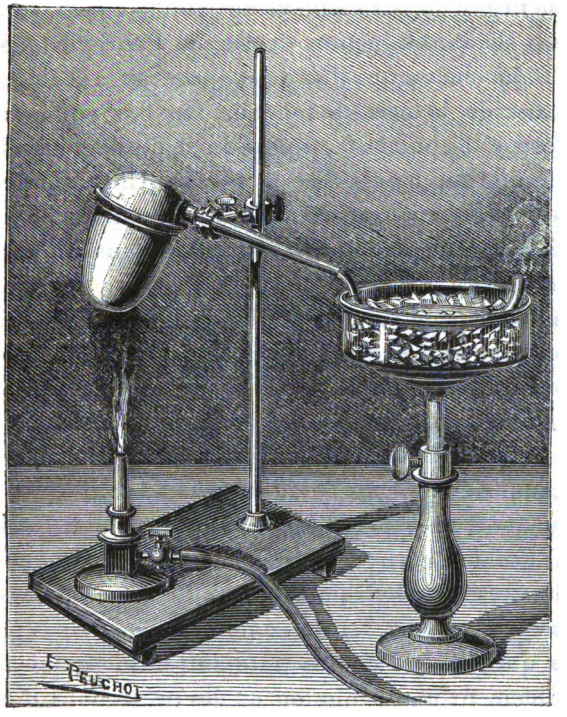
Ce fluorhydrate sec est introduit rapidement dans un alambic en platine, que l'on a séché en le portant au rouge peu de temps auparavant. On le maintient à une douce température pendant une heure ou une heure et demie, de façon que la décomposition commence très lentement; on perd cette première portion d'acide fluorhydrique formé, qui entraîne avec elle les petites traces d'eau pouvant rester dans le sel. Le récipient de platine est alors adapté à la cornue, et l'on chauffe plus fortement, tout en conduisant la décomposition du fluorhydrate avec une certaine lenteur (*fig.* 6). On entoure ensuite ce récipient d'un mélange de glace et de sel, et, à partir de ce moment, tout l'acide fluorhydrique est condensé et fournit un liquide limpide, bouillant à 19°,4, très hygroscopique et produisant, comme l'on sait, d'abondantes fumées en présence de l'humidité de l'air.

L'acide fluorhydrique obtenu avec cet appareil renferme parfois une petite quantité de fluorure alcalin qui a été entraînée par les vapeurs acides au moment de la décomposition du sel. Nous n'avons pas cherché à éviter la présence de ce fluorure puisqu'il permet de rendre l'acide

Digitized by Google

conducteur. Lorsque l'on veut obtenir l'acide fluorhydrique pur il faut employer un alambic en platine beaucoup plus grand, mis en communication avec un long tube de platine que l'on ne refroidit pas et que l'on maintient

Fig. 6



incliné du côté de la cornue. Les vapeurs acides se rendent ensuite dans un flacon de platine dont la base seulement est entourée de glace.

Conduite de l'experience.

Pendant la préparation de l'acide fluorhydrique, le tube en U en platine et les électrodes ont été desséchés à l'étuve

Digitized by Google

à la température de 120°. On introduit ensuite dans l'appareil environ 6 à 7^{gr} de fluorhydrate de fluorure de potassium bien privé d'eau. Les bouchons sont vissés avec soin et recouverts d'une couche de gomme laque que l'on rend facilement uniforme en la chauffant avec une petite flamme effilée. Le tube en U est fixé au moyen d'un bouchon de liège dans le vase de verre cylindrique et, jusqu'au moment de l'introduction de l'acide fluorhydrique, les tubes abducteurs sont reliés à des éprouvettes desséchantes contenant de la potasse fondue. On fait enfin arriver le chlorure de méthyle, que l'on maintient en ébullition tranquille, c'est-à-dire à — 23°. Une température plus faible de — 10°, par exemple, est insuffisante ; les gaz dégagés à chaque pôle sont alors noyés dans un excès de vapeurs acides.

Pour faire pénétrer l'acide fluorhydrique dans ce petit appareil, on peut l'absorber par l'un des tubes latéraux, au moyen de l'aspiration produite par une fontaine à mercure, soit dans le récipient même où il s'est condensé, soit dans un petit creuset de platine. Nous avons employé dans chaque expérience de 15 à 16^{gr} d'acide.

Dans quelques expériences, nous avons condensé directement l'acide fluorhydrique dans le tube en U, entouré de chlorure de méthyle ; mais, dans ce cas, on doit veiller avec soin à ce que les tubes ne s'obstruent pas par de petites quantités de fluorhydrate entraîné, ce qui amène infailliblement une explosion ou des projections toujours très dangereuses avec un liquide aussi corrosif.

Aussitôt que l'on fait passer le courant dans l'appareil, un dégagement gazeux régulier se produit à chaque pôle. Au pôle négatif, on obtient de l'hydrogène brûlant avec une flamme presque invisible, en fournissant de la vapeur d'eau, et dont les caractères peuvent être déterminés avec facilité. Au pôle positif, il se dégage un gaz incolore, doué d'une très grande activité chimique, dont nous

Digitized by Google

étudierons les propriétés dans le Chapitre suivant (¹).

Au début de ces recherches, nous avions employé le courant produit par 50 éléments Bunsen grand modèle. Nous nous sommes aperçu bien vite que des courants d'une aussi grande intensité étaient inutiles et même nuisibles par l'élévation de température qu'ils déterminent. Le courant fourni par 20 éléments Bunsen est suffisant. Je citerai comme exemple l'expérience suivante, qui a fourni de très bons résultats. Commencée à $11^h\,30^m$, le courant donnait 21 ampères. En intercalant l'appareil dans le circuit, on ne trouvait plus que $4\frac{1}{2}$ ampères. A $2^h\,30^m$, le courant indiquait encore 16 ampères et pendant la décomposition $3\frac{1}{2}$ ampères.

Lorsque l'expérience a duré plusieurs heures et que la quantité d'acide fluorhydrique liquide restant au fond du tube n'est plus suffisante pour séparer les deux gaz, ils se recombinent à froid dans l'appareil avec une violente détonation.

Après l'expérience, si l'on démonte l'appareil, on voit que l'acide fluorhydrique contient en dissolution une petite quantité de fluorure de platine. De plus, une boue noire se trouve en suspension dans le liquide; cette substance est formée d'un mélange d'iridium et de platine. L'électrode négative n'a pas été attaquée, mais la tige de platine formant le pôle positif est corrodée et se termine en pointe. En général, elle ne peut servir plus de deux fois.

Nous ajouterons aussi que, dans l'électrolyse de l'acide fluorhydrique, on peut obtenir à chaque pôle, en opérant dans de bonnes conditions, un rendement de $1^{lit},5$ à 2^{lit} par heure. L'expérience peut durer facilement trois heures, en l'arrêtant de temps en temps, si l'on emploie une quantité suffisante d'acide fluorhydrique.

(¹) L'expérience qui nous a permis d'isoler le fluor a été faite pour la première fois le 26 juin 1886.

Digitized by Google

Nous avons vu précédemment que le courant n'avait pas d'action sur l'acide fluorhydrique pur. Aussitôt, au contraire, que ce liquide contient du fluorure de potassium en dissolution, la décomposition se produit. Il est probable que ce dernier sel est dédoublé en fluor qui se dégage au pôle positif, et en potassium qui se rend au pôle négatif. Ce métal, aussitôt sa mise en liberté, décompose une portion de l'acide fluorhydrique qui l'entoure, avec dégagement d'hydrogène et en régénérant du fluorure de potassium. C'est ainsi qu'un poids très faible de fluorhydrate de fluorure peut servir à décomposer une quantité beaucoup plus grande d'acide fluorhydrique.

Cependant, pour que l'électrolyse se produise dans de bonnes conditions, il est préférable d'ajouter une assez grande quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium. Nous avons indiqué déjà que ce sel était très soluble dans l'acide fluorhydrique anhydre. Il se forme dans ce cas un composé cristallisé plus riche en acide fluorhydrique que le fluorhydrate de fluorure et qui n'abandonne pas d'acide à $+19°,4$, température d'ébullition de l'acide anhydre. C'est cette combinaison que l'on doit toujours chercher à obtenir pour faire des expériences d'électrolyse; elle est très soluble dans l'acide fluorhydrique, et le liquide ainsi obtenu est bon conducteur de l'électricité.

On pense bien qu'aussitôt les faits précédents connus nous avons essayé d'électrolyser le fluorhydrate de fluorure de potassium. Ce sel, préparé avec soin et ne renfermant pas de fluorure, peut fondre à une température assez basse, voisine de 140°. Il fournit alors un liquide incolore, un peu épais, se prêtant à des essais d'électrolyse.

L'expérience peut se faire dans le tube en U que nous avons décrit plus haut, et l'on recueille au pôle positif un gaz se combinant au silicium avec incandescence. Seulement le fluorhydrate fondu se bonrsoufle beaucoup

Digitized by Google

sous l'action du courant, une partie se dégage par les tubes abducteurs. De plus, à cette température de 140°, le platine est très fortement attaqué, et nous avons dû arrêter la décomposition, de peur de mettre hors d'usage notre appareil en platine.

Si l'on fait plonger des fils de platine amenant le courant de 10 éléments Bunsen dans du fluorhydrate de fluorure de potassium, maintenu liquide dans une capsule de platine, on voit les gaz se dégager en abondance à chaque pôle, et, lorsqu'ils sont en contact, produire aussitôt, même à l'obscurité, une petite détonation. Les fils de platine sont rongés en quelques minutes.

A propos de la disposition même de notre appareil en platine servant à l'électrolyse de l'acide fluorhydrique, il était à prévoir que l'on pourrait faire, au point de vue physique, l'objection suivante : N'est-il pas à craindre que le courant, au lieu de traverser le liquide à électrolyser, ne passe entre la tige et la paroi de platine, et que dans chaque branche du tube en U il ne se dégage un mélange des deux gaz fluor et hydrogène ?

Pour obvier à cet inconvénient, j'ai toujours eu soin que l'extrémité des tiges de platine soit à une distance du fond de l'appareil plus faible que la distance de l'axe du tube à la paroi de platine. Cependant, même lorsque cette précaution n'est pas prise, l'électrolyse de l'acide fluorhydrique fournit toujours du côté négatif de l'hydrogène pur et du côté positif un autre gaz dont les propriétés sont entièrement différentes de celles de l'hydrogène

Si l'on vient, pour se rendre compte de la marche de l'appareil, à électrolyser, dans le tube en U, de l'eau rendue bonne conductrice du courant par de l'acide sulfurique, les résultats sont tout différents. On obtient à chaque pôle un mélange d'oxygène et d'hydrogène, non pas dans les rapports de 1 à 2, mais tel que, du côté positif, il y a excès d'oxygène, et, du côté négatif, excès d'hydrogène.

Digitized by Google

Cette différence entre les deux expériences électrolytiques tient, selon nous, à deux causes. Lorsque l'on électrolyse de l'eau, le mélange d'hydrogène et d'oxygène formé à chaque pôle ne se recombine pas et se dégage tel quel. Nous verrons plus loin que le gaz actif produit au pôle positif possède la propriété de se combiner à l'hydrogène à froid et à l'obscurité. Par conséquent, dans un semblable mélange, il ne pourra être mis en liberté que l'excès de l'un des deux gaz. Si, du côté négatif, en même temps que de l'hydrogène, il se dégage un peu de fluor, ce dernier prendra aussitôt ce qu'il lui faut d'hydrogène pour régénérer de l'acide fluorhydrique, et il ne sortira par le tube abducteur que l'excès d'hydrogène. Cette action secondaire diminuera alors le rendement, mais permettra encore la décomposition.

La seconde cause qui rend l'électrolyse possible est la suivante.

Lorsqu'on a soin d'ajouter dans l'acide fluorhydrique à électrolyser plusieurs grammes de fluorhydrate de fluorure de potassium qui s'y dissolvent très bien, il se produit sur la paroi de platine qui se trouve à — 23° un dépôt cristallin d'une combinaison d'acide fluorhydrique et de fluorhydrate de fluorure, dépôt qui forme une gaine solide, à l'intérieur de laquelle l'électrolyse se produit. C'est ce qui explique que dans une seule expérience la tige de platine du pôle positif soit complètement corrodée, tandis que le tube de platine ne perd de son poids qu'une quantité inappréciable. Si, à la place de 6^{gr} à 7^{gr} de fluorhydrate, nous n'ajoutons dans l'acide à électrolyser que $0^{gr},1$ de ce sel, la décomposition se produit encore, mais de petites détonations indiquent tout le temps de l'expérience que le fluor et l'hydrogène se recombinent dans l'appareil, et les rendements, dans ce cas, sont excessivement faibles.

On se rend compte de l'existence de cette couche solide, déposée sur la paroi de platine, en démontant l'appa-

Digitized by Google

reil au milieu d'une expérience, lorsqu'il est encore plongé dans le chlorure de méthyle (1).

Propriétés du gaz recueilli au pôle positif.

Ainsi que nous venons de le voir précédemment, la décomposition de l'acide fluorhydrique renfermant du fluorhydrate de fluorure de potassium se produit d'une façon continue sous l'action d'un courant électrique. Il se dégage alors : au pôle négatif, un gaz brûlant avec une flamme incolore, et présentant tous les caractères de l'hydrogène ; au pôle positif, un gaz incolore, d'une odeur pénétrante, très désagréable, se rapprochant de celle de l'acide hypochloreux et irritant rapidement la muqueuse de la gorge et les yeux.

Ce gaz est doué de propriétés très énergiques.

Pour étudier son action sur les corps solides, il suffit de les placer dans un petit tube de verre et de les approcher de l'extrémité du tube de platine voisin de l'électrode positive. On peut aussi répéter ces expériences en mettant de petits fragments des corps à étudier sur le couvercle d'un creuset de platine maintenu auprès de l'ouverture du tube abducteur.

Le soufre fond et s'enflamme de suite au contact de ce gaz. Il en est de même du sélénium. Le tellure s'y combine avec incandescence, en produisant d'abondantes fu-

(1) Pendant l'impression de ce Mémoire, nous avons fait creuser un tube en forme de V dans un bloc de fluorine, et nous l'avons fermé, comme le petit tube en U en platine, au moyen de bouchons à vis portant les électrodes. Des tubes latéraux servaient aussi au dégagement des gaz. En électrolysant dans cet appareil, à la température de + 15°, de l'acide fluorhydrique contenant du fluorure de potassium, les gaz produits à chaque pôle étaient mélangés d'une telle quantité de vapeurs d'acide qu'aucune expérience nette n'était possible. Nous avons essayé alors l'électrolyse du fluorhydrate de fluorure de potassium maintenu liquide à + 180°, et en moins d'un quart d'heure la tige de platine du pôle positif était corrodée et l'appareil mis hors de service.

Digitized by Google

mées. En même temps, ce dernier métalloïde se recouvre d'une couche de fluorure solide qui modère la réaction. Ce fluorure est volatil et très hygroscopique.

Le phosphore prend feu et le tube dans lequel se fait l'expérience, fermé avec le doigt, puis retourné sur le mercure, fournit un gaz absorbable par l'eau, oxyfluorure ou pentafluorure, et un gaz absorbable par la potasse, trifluorure de phosphore.

L'arsenic et l'antimoine en poudre se combinent à ce corps gazeux avec incandescence. Dans le cas de l'arsenic, en faisant durer l'expérience quelques minutes, il se condense sur la partie froide du tube un liquide fumant, incolore, présentant les propriétés du trifluorure d'arsenic. Il dissout l'iode, attaque le verre à chaud, est miscible avec l'eau d'où l'on peut précipiter l'arsenic par l'hydrogène sulfuré.

Un fragment d'iode mis en présence du gaz s'y combine avec une flamme pâle en perdant sa couleur. Dans une atmosphère de vapeurs d'iode, le gaz brûle avec flamme. La vapeur de brome perd aussi sa couleur foncée, et la combinaison se produit parfois avec détonation.

Le carbone semble être sans action.

Le silicium cristallisé, froid, devient incandescent au contact de ce gaz, brûle avec beaucoup d'éclat, parfois avec étincelles. Le tube bouché avec le doigt et porté sur la cuve à eau indique une absorption assez grande avec dépôt de silice. L'expérience peut être faite différemment. On adapte à l'extrémité du tube abducteur un petit tube de platine deux fois recourbé à angle droit et rempli de cristaux de silicium, puis on recueille le gaz sur le mercure; il fournit tous les caractères du fluorure de silicium. Si l'on arrête la réaction avant la disparition totale du silicium, on voit que les fragments qui restent sur la lame de platine ont été fondus.

Le bore adamantin de Deville brûle également en pré-

Digitized by Google

sence de ce gaz, mais avec plus de difficulté que le silicium. La petite quantité de carbone et d'aluminium qu'il renferme entrave la combinaison. Cependant le bore cristallisé, réduit en poudre, devient complètement incandescent, et le gaz produit fume beaucoup à l'air.

Nous avons vu précédemment que, lorsque l'acide fluorhydrique n'était pas en assez grande quantité dans l'appareil en platine, les gaz isolés dans chaque branche, hydrogène et gaz actif, se recombinaient aussitôt en produisant une violente détonation. L'expérience étant en marche, il suffit, du reste, d'intervertir le courant pour amener de suite une détonation. Aussitôt que l'hydrogène se trouve au contact du gaz actif, la combinaison s'effectue. Comme on pouvait redouter dans cette expérience la présence du platine, nous avons opéré de la façon suivante: un tube à entonnoir, tel que ceux que l'on emploie pour la tubulure médiane d'un flacon de Woolf, était retourné et laissait échapper un courant continu d'hydrogène. La vitesse du courant dans la partie évasée du tube était donc assez lente. On approche à la température ordinaire l'orifice de ce tube à entonnoir, toujours retourné, de l'extrémité de l'ajutage en platine du pôle positif. Aussitôt une légère détonation a lieu et l'hydrogène s'enflamme. Il faut avoir soin, à ce moment, de bien refroidir le tube en U de façon que le gaz actif n'entraîne pas un excès de vapeurs acides. On peut encore, un instant avant de faire l'expérience, chauffer légèrement avec une flamme l'extrémité du petit tube de platine pour chasser l'acide fluorhydrique qui a pu s'y condenser.

Les métaux sont, en général, attaqués avec beaucoup moins d'énergie; cela tient à la non-volatilité des combinaisons formées, la petite quantité de fluorure métallique produit empêchant l'attaque d'être plus profonde.

Le potassium et le sodium froids deviennent incandescents et fournissent les fluorures correspondants. Il en est

Digitized by Google

de même du calcium qui s'entoure de suite d'une gaine blanche de fluorure insoluble.

Le magnésium et l'aluminium sont décapés, mais l'attaque ne paraît pas être énergique. Si l'aluminium est maintenu au rouge sombre, la combinaison se produit avec une vive incandescence. Le résidu examiné ensuite au microscope est formé de petits globules métalliques fondus recouverts d'une couche transparente de fluorure d'aluminium.

Le fer et le manganèse réduits en poudre et légèrement chauffés brûlent avec étincelles.

Le plomb est attaqué à froid avec formation de fluorure blanc. Il en est de même de l'étain bien décapé dont l'attaque est activée par une faible élévation de température.

En présence du mercure, absorption complète, à la température ordinaire, avec formation de protofluorure de mercure, de couleur jaune clair. Cette substance recueillie et chauffée dans un petit tube de verre fournit du mercure et du fluorure de silicium.

L'argent légèrement chauffé se recouvre d'une couche de fluorure de couleur foncée et d'aspect satiné soluble dans l'eau.

A froid, l'or et le platine ne sont pas attaqués. Chauffé à une température de 300° à 400°, le platine se recouvre en présence de ce gaz d'une poussière de couleur marron. Ce composé, porté au rouge sombre, se détruit en laissant du noir de platine et régénérant un gaz capable de se combiner au silcium froid avec incandescence. L'or produit une réaction identique.

L'iodure de potassium solide, mis au contact de ce gaz, noircit aussitôt. L'iode mis en liberté peut être dissous par le chloroforme ou le sulfure de carbone, qui prennent de suite une coloration foncée. L'iodure de plomb et l'iodure de mercure sont décomposés avec incandescence. Il se dégage d'abondantes vapeurs d'iode, qui sont aussitôt

Digitized by Google

transformées en fluorure, en même temps qu'il se produit du fluorure de plomb blanc dans le premier cas, et du fluorure de mercure jaune dans le second.

Un morceau de chlorure de potassium fondu est attaqué à froid avec dégagement de chlore. L'odeur de ce dernier gaz mis en liberté est très nette. On peut démontrer sa présence de la façon suivante : on enlève avec précaution le fragment de chlorure solide, puis on décante lentement le gaz dans un tube à essai plus grand. Quelques centimètres cubes d'eau distillée sont agités dans ce second tube et le liquide obtenu décolore une solution étendue de sulfate d'indigo, dissout une petite parcelle d'or et donne en présence d'azotate d'argent acide un précipité blanc, caillebotté, noircissant à la lumière et soluble dans l'ammoniaque. On sait que le fluorure d'argent est très soluble dans l'eau et les acides.

Le chlorure d'argent sec jaunit au contact de ce gaz.

Le bromure de potassium est décomposé, avec dégagement abondant de vapeurs de brome.

Le pentachlorure de phosphore est décomposé avec flamme ; il se produit d'intenses fumées blanches.

Un cristal d'iodoforme prend feu au contact du gaz ; dégagement de vapeurs d'iode.

Ce gaz actif attaque le verre sec. On a fait l'expérience en disposant à la suite du tube abducteur de platine un ajutage de même métal qui conduisait le gaz jusqu'au milieu d'un cylindre de verre d'un diamètre plus large. Un tube latéral amenait dans l'espace annulaire un courant d'azote pur, absolument desséché par son passage au travers d'un tube de fer porté au rouge et contenant de la vapeur de sodium. Le verre avait été porté à 150° au moins, puis on avait maintenu pendant deux heures le courant d'azote sec. Si l'on fait arriver alors par l'ajutage en platine le gaz produit au pôle positif de notre appareil, on voit que le verre est rapidement corrodé.

Digitized by Google

Le sulfure de carbone en présence de ce corps gazeux s'enflamme aussitôt.

Tous les composés organiques hydrogénés sont violemment attaqués. Un morceau de liège, placé auprès de l'extrémité du tube de platine par lequel le gaz se dégage, se carbonise aussitôt et s'enflamme. L'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de terébenthine, le pétrole prennent feu à son contact.

L'eau est décomposée à froid en fournissant de l'acide fluorhydrique et de l'ozone. Pour faire cette expérience, on place l'extrémité de chaque tube abducteur de notre appareil dans une capsule de platine à moitié remplie d'eau. Des tubes à essai retournés et contenant de l'eau permettent de recueillir les gaz formés à chaque électrode. Il est très important que les deux petits tubes de platine plongent dans le liquide de quantités égales; sans quoi les niveaux de l'acide fluorhydrique dans l'appareil ne sont plus sur un même plan horizontal, et les gaz dégagés à chaque pôle peuvent se recombiner avec explosion. Cette explosion, aussi forte que celle fournie par un coup de pistolet, peut projeter de l'acide fluorhydrique sur l'opérateur, et d'une façon invariable elle réduisait en petits éclats les tubes à essais que souvent nous tenions entre les doigts. Lorsque cette expérience est bien conduite, il se dégage au pôle négatif, comme nous l'avons dit plus haut, de l'hydrogène pur.

Au pôle positif, on recueille un gaz n'ayant pas d'action sur le verre, n'agissant pas sur le silicium, enflammant une allumette qui ne présente plus qu'un point en ignition, absorbable entièrement par le pyrogallate de potasse, brunissant le papier à l'oxyde de thallium et colorant en bleu la solution d'iodure de potassium amidonné. Ce gaz est de l'oxygène. C'est là une nouvelle réaction qui produit l'oxygène à froid, et, comme dans les décompositions faites à la même température (permanganate de

Digitized by Google

potasse et bioxyde de baryum), cet oxygène est ozonisé. En même temps, si l'on examine l'eau de la capsule de platine, on reconnaît facilement qu'elle renferme de l'acide fluorhydrique.

Ainsi, sous l'action de ce nouveau corps gazeux, l'eau a été décomposée à froid; il s'est formé de l'acide fluorhydrique et il s'est dégagé de l'oxygène ozonisé.

Si nous répétons la même expérience en remplaçant l'eau de la capsule de platine voisine du pôle positif par du tétrachlorure de carbone, et le tube de verre par une petite éprouvette en fluorine, nous obtenons un dégagement régulier d'un gaz se combinant au mercure, lentement absorbable par l'eau, et qui présente tous les caractères du chlore. Le chlorure de carbone nous présente donc un intéressant phénomène de substitution, le gaz produit au pôle positif déplaçant le chlore de ce composé.

Discussion de l'expérience.

Voyons maintenant quelles sont les conclusions que nous pouvons tirer de cette action du courant sur l'acide fluorhydrique contenant du fluorure de potassium.

On peut faire, en effet, diverses hypothèses sur la nature du gaz dégagé au pôle positif; la plus simple serait que l'on se trouve en présence du fluor; mais il serait possible, par exemple, que ce fût un perfluorure d'hydrogène ou même un mélange d'acide fluorhydrique et d'ozone assez actif pour expliquer l'action si énergique que ce gaz exerce sur le silicium cristallisé.

Nous nous étions assuré, dès nos premières expériences sur l'électrolyse de l'acide fluorhydrique, que le fluorhydrate de fluorure employé ne renfermait ni acide azotique, ni chlore. D'ailleurs, une petite quantité de chlorure eût-elle été mélangée au fluorure de potassium, qu'on aurait encore obtenu de l'acide fluorhydrique pur. La différence

Digitized by Google

entre le point d'ébullition de l'acide chlorhydrique — 80° et celui de l'acide fluorhydrique + 19°,4 est trop grande pour qu'il puisse rester une trace d'acide chlorhydrique en présence d'un grand excès d'acide fluorhydrique liquide.

Pour démontrer que le gaz recueilli dans nos expériences n'est pas un mélange d'ozone formé à basse température et de vapeurs d'acide fluorhydrique, on a préparé de l'oxygène ozonisé dans l'appareil de M. Berthelot à une température de — 18°. L'effluve était produite au moyen d'une forte bobine, actionnée par 4 éléments Bunsen. L'ozone était amené ensuite dans un petit récipient de platine contenant de l'acide fluorhydrique liquide à — 20°. Le mélange gazeux que l'on obtient dans ces conditions n'agit pas sur l'iode, le soufre, le chlorure de potassium fondu ni sur le silicium cristallisé.

Ainsi un mélange d'ozone préparé à — 18° et de vapeurs d'acide fluorhydrique ne donne aucune des réactions indiquées plus haut.

Du reste, dans notre électrolyse de l'acide fluorhydrique, nous avons produit souvent un semblable mélange d'ozone et de vapeurs acides lorsque l'acide employé renfermait encore une petite quantité d'eau. Dans ce cas, au début de la décomposition, lorsque, au pôle positif, il se dégageait de l'ozone (ozone obtenu parfois à — 50°), jamais le silicium n'a été attaqué.

Dans une de nos expériences, nous avons ajouté une très petite quantité d'eau à l'acide; aussitôt nous avons eu au pôle positif, à une température de — 45°, une abondante production d'ozone, ne ternissant pas le silicium, n'agissant pas à froid sur l'iode, sur le soufre, sur le chlorure de potassium fondu.

L'hypothèse que le gaz actif serait un mélange d'ozone et de vapeurs d'acide fluorhydrique doit donc être écartée.

Ce gaz pourrait être une combinaison d'hydrogène et de fluor plus fluorée que l'acide fluorhydrique. En un mot,

Digitized by Google

ne se trouverait-on pas en présence d'un perfluorure d'hydrogène. On peut démontrer que le gaz obtenu dans nos expériences n'est pas une combinaison d'hydrogène et de fluor de la façon suivante : admettons pour un instant que, sous l'action du courant, l'acide fluorhydrique se dédouble en hydrogène et en fluor

$$\underbrace{H\,Fl}_{4\text{ vol.}} = \underbrace{H}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{Fl.}_{2\text{ vol.}}$$

Si nous recueillons dans de l'eau le gaz produit à chaque pôle, nous pourrons mesurer l'hydrogène formé au pôle négatif. Nous n'obtiendrons pas le gaz actif au pôle positif; mais, comme nous l'avons vu précédemment, l'eau sera décomposée et il se dégagera de l'oxygène. Or, la décomposition sera différente suivant que nous ferons agir sur l'eau le fluor ou un perfluorure de formule HFl^2 par exemple.

Dans le cas du fluor, nous aurions

$$\underbrace{Fl}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{HO}_{2\text{ vol.}} = \underbrace{HFl}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{O.}_{1\text{ vol.}}$$

Dans l'hypothèse d'un perfluorure,

$$\underbrace{HFl^2}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{HO}_{2\text{ vol.}} = \underbrace{2HFl}_{8\text{ vol.}} + \underbrace{O.}_{2\text{ vol.}}$$

Le volume d'oxygène mis en liberté doit être le même dans les deux réactions, mais la quantité d'acide fluorhydrique produite est double dans la seconde, de telle sorte que si nous pouvions titrer cet acide fluorhydrique qui se dissout dans l'eau, au moment de la décomposition de ce liquide, la proportion varierait du simple au double, suivant que nous serions en présence du fluor ou d'un bifluorure d'hydrogène.

Cette expérience était assez délicate à réaliser. Nous avons vu plus haut, à propos de la décomposition de l'eau

Digitized by Google

par le gaz produit au pôle +, quelles étaient les précautions à prendre pour maintenir les niveaux de l'acide fluorhydrique sur un même plan horizontal dans les deux branches du tube en U.

On commençait par laisser fatiguer la pile, de façon à avoir un courant bien constant et ne dépassant pas 16 ampères. Lorsque l'appareil avait marché pendant environ une heure, on emplissait complètement le cylindre de verre, de chlorure de méthyle, et l'on amenait la température à environ — 40°.

Deux tubes en verre, gradués en dixièmes de centimètre cube avaient été, la veille, recouverts d'une couche de vernis à l'intérieur et à l'extérieur au moyen d'une solution de gomme laque dans l'alcool. Un courant d'air sec avait entraîné toute la vapeur d'alcool.

Ces tubes étaient remplis d'eau distillée et chacun d'eux retourné sur une capsule de platine contenant de l'eau. A un moment donné, les deux tubes étaient disposés en même temps au-dessus des ajutages de platine. On recueillait les gaz se dégageant à chaque pôle; puis, sans arrêter le courant, on enlevait simultanément les tubes gradués maintenus verticaux dans les capsules de platine.

On lisait le volume gazeux recueilli à chaque pôle, on levait les tubes de façon à laisser couler le liquide qu'ils contenaient; on rinçait chacun d'eux avec quelques centimètres cubes d'eau distillée et, après addition d'une goutte d'orthophénol, l'acide fluorhydrique était titré dans chaque capsule de platine. Il n'y avait pas eu de contact entre le verre et l'acide fluorhydrique; après lavage à l'alcool, les tubes n'étaient pas dépolis.

L'hydrogène qui s'était dégagé au pôle négatif s'était chargé d'une certaine quantité de vapeurs d'acide fluorhydrique; on peut admettre, la température de l'appareil étant uniforme, que la quantité d'acide ainsi entraînée est la même à chaque pôle, de sorte que, si nous retran-

Digitized by Google

chons le poids de l'acide entraîné par l'hydrogène de celui formé au pôle positif, nous aurons très approximativement l'acide fluorhydrique produit par la décomposition de l'eau.

Voici les résultats de cette expérience :

Au pôle +, gaz ramené à 0° et à 760..... $9^{cc},6$
Au pôle —, gaz ramené à 0° et à 760..... $23^{cc},0$

	Divisions.
Au pôle +, le liquide titrait.....	153
Au pôle —, le liquide titrait.....	33

107 divisions de la liqueur alcaline correspondent à $0^{gr},1$ d'acide sulfurique de formule SO^3HO.

Or

$$0,1\ SO^3HO : x\,HFl :: 49 : 20,$$

d'où

$$x = 0,040816,$$

107 divisions liqueur alcaline =..... $0,040816$ HFl
1 » » » =..... $\frac{0,040816}{107}$ HFl

Si nous cherchons maintenant quelle a été la quantité d'acide fluorhydrique produite au pôle positif par la décomposition de l'eau, nous obtiendrons les chiffres suivants :

$$153 - 33 = 120 \text{ divisions},$$

$$\frac{120 \times 0,040816}{107} = 0,0467 \text{ de HFl}.$$

Comparons maintenant les volumes gazeux recueillis à chaque pôle. Nous voyons que les chiffres $9^{cc},6$ et 23^{cc} ne varient pas du simple au double. La moitié de 23 est de 11,5 ; nous avons donc une différence de $11,5 - 9,6 = 1,9$. Cela tient à ce que, ainsi que nous l'avons démontré précédemment, le gaz recueilli au pôle positif est de l'oxygène ozonisé, de l'oxygène condensé. Si nous prenons en effet le volume 23^{cc} comme étant celui du fluor produit

Digitized by Google

au pôle +, volume qui sera alors égal à celui de l'hydrogène, nous allons pouvoir calculer la quantité d'acide fluorhydrique formé et voir si elle correspond à la quantité trouvée expérimentalement :

23^{cc} de fluor pèseraient $0^{gr},03948$,

ce qui correspondrait à

$0^{gr},415$ d'acide fluorhydrique HFl.

Dans le cas où le gaz dégagé au pôle positif aurait pour formule HFl^2, 23^{cc} de ce gaz produiraient

0,0830 d'acide fluorhydrique.

En titrant la solution du pôle positif, nous avons trouvé qu'elle contenait

0,467 HFl,

ce qui se rapproche beaucoup plus du premier chiffre que du second. D'après cette expérience, le gaz actif serait bien le fluor et non un bifluorure d'hydrogène.

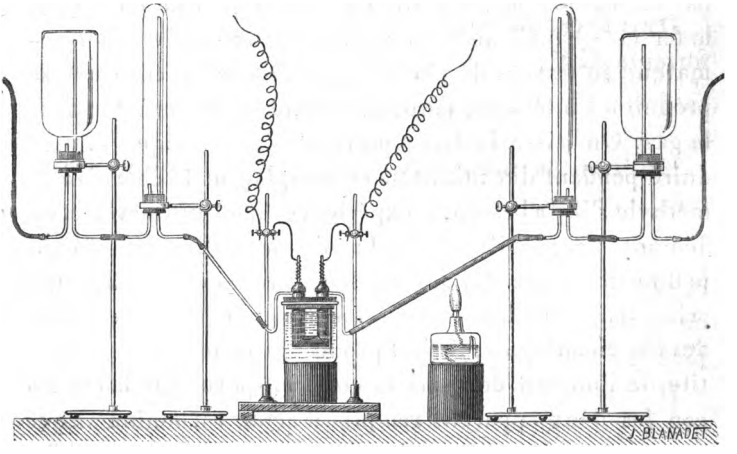
D'ailleurs, nous pouvons démontrer d'une autre façon que le gaz obtenu ne renferme pas d'hydrogène. Faisons passer ce corps gazeux sur du fer maintenu au rouge. Dans le cas du fluor, le gaz doit s'absorber entièrement; si nous avons préparé, au contraire, une combinaison de fluor et d'hydrogène, ce dernier gaz sera mis en liberté et pourra être recueilli dans une atmosphère d'acide carbonique dont on se débarrassera toujours facilement au moyen d'une solution de potasse.

Voici comment, sur le conseil de M. Berthelot, l'expérience a été disposée. A la suite du tube de platine (*fig.* 7), par lequel le gaz actif se dégage, on place un tube de même métal de $0^{m},20$ de longueur, réuni au précédent par un pas de vis et rempli de petits fragments de fluorure de potassium absolument sec. Ce

Digitized by Google

composé retient très bien les vapeurs d'acide fluorhydrique, qui produisent avec lui du fluorhydrate de fluorure de potassium. Un autre tube de platine de même longueur, s'ajustant à frottement doux sur le précédent et renfermant un faisceau de fils de fer, a été taré avant l'expérience. A ce dernier tube métallique se trouve réuni, au moyen d'une jointure en caoutchouc, un grand tube à

Fig. 7.



essai en verre, puis un flacon, tous deux retournés et remplis d'acide carbonique pur. Cette partie de l'appareil a été traversée pendant cinq à six heures par un courant rapide d'acide carbonique pur et sec. Le gaz sortant a été analysé: 100^{cc} ne donnaient, après absorption par une solution de potasse, qu'une très petite bulle d'air dont le volume était négligeable.

Du côté de l'hydrogène, on a disposé un tube à essai et un flacon de 1^{lit}, réunis par des tubes de verre retournés et également pleins d'acide carbonique pur. L'extrémité de chaque appareil est en communication avec l'air par

Digitized by Google

un tube de caoutchouc de 2m dont l'ouverture est relevée et placée au-dessus du niveau de l'acide carbonique dans les flacons. Grâce à ce dispositif, il est possible de recueillir sans pression et séparément les gaz qui se dégagent de l'appareil en platine, tant au pôle négatif qu'au pôle positif.

Lorsque toutes ces précautions sont prises, on fait passer le courant de 20 éléments Bunsen dans l'acide fluorhydrique entouré de chlorure de méthyle et refroidi à — 50° par un rapide courant d'air. Le tube de platine contenant le fer est chauffé aussitôt au rouge sombre, et l'on remarque au travers du platine, par l'incandescence qui se produit à l'intérieur, la forme des fils de fer brûlant dans le gaz. On laisse la décomposition électrolytique se produire pendant dix minutes, en remplaçant le chlorure de méthyle s'il y a besoin. L'expérience est ensuite arrêtée, on démonte l'appareil, on pèse le tube de platine renfermant le fluorure de fer. Ce dernier se trouve à l'état de fluorure cristallisé d'un blanc légèrement verdâtre à l'extrémité des fils métalliques; il s'est produit aussi une petite quantité de fluorure de platine. On transporte sur la cuve à eau les deux appareils remplis d'acide carbonique et ce composé est lentement absorbé par une solution de potasse. Le gaz restant est mesuré et analysé.

Première expérience.

Dans notre première expérience le poids du fer avait augmenté de 0gr,130; le gaz venant du pôle négatif renfermait (ramené à 0° et à 760mm) 78cc d'hydrogène, brûlant avec une flamme pâle sans détonation.

L'appareil rempli d'acide carbonique placé au pôle positif n'a laissé comme résidu, après absorption par la potasse, que 10cc,20 d'un gaz incombustible renfermant environ un cinquième d'oxygène. Ce volume d'air représente à peu près le volume intérieur des deux tubes de platine employés qui ont été adaptés, remplis d'air, à l'appareil producteur de fluor.

Digitized by Google

L'analyse de ce gaz a donné :

	cc
Sur la cuve à eau	10,2
Après potasse	10,2
Après pyrogallate de potasse	8

D'autre part, 78cc d'hydrogène pèsent 0gr,006942, ce qui, multiplié par l'équivalent du fluor 19, indiquerait comme poids du fluor mis en liberté 0gr,132.

L'expérience nous a donné 0,130.

Le tube à essai retourné qui se trouvait du côté du pôle positif ne présentait pas trace d'humidité et n'a pas été attaqué.

En résumé, le gaz actif privé d'acide fluorhydrique par le fluorure de potassium a été entièrement absorbé par le fer porté au rouge sombre, sans dégagement d'hydrogène, et il a fourni un poids de fluorure de fer sensiblement correspondant au poids du fluor d'après le volume d'hydrogène dégagé.

Seconde expérience.

	gr
Poids du tube de platine + faisceaux fils de fer	29,339
Poids du tube après l'expérience	29,477
	0,138

Après absorption de l'acide carbonique par la potasse, on a recueilli :

Au pôle négatif :

	cc
Hydrogène ramené à 0° et à 760mm au pôle positif	80,01

Au pôle positif :

Gaz mesuré sur la cuve à eau	11,40
Après acide pyrogallique	9,10

80cc,01 d'hydrogène pèsent 0gr,00712, ce qui, multiplié par 19, l'équivalent du fluor, nous fournit 0,134.

Comme, dans l'expérience précédente, le poids du fluorure de fer obtenu correspond à celui de fluor calculé d'après le volume de l'hydrogène produit et après passage du

Digitized by Google

gaz sur le fer maintenu au rouge, on n'a pas recueilli d'hydrogène.

Le gaz que nous avons produit au pôle positif de notre appareil est donc bien le fluor.

CONCLUSIONS.

Par l'électrolyse de l'acide fluorhydrique renfermant du fluorure de potassium, il a donc été possible d'isoler un nouvel élément, le fluor, et d'étudier ses principales propriétés.

Le fluor est un corps gazeux, incolore, d'une odeur très désagréable, se rapprochant de celle de l'acide hypochloreux.

Il se combine à l'hydrogène, à l'obscurité et sans élévation de température. C'est le premier exemple de deux corps simples gazeux s'unissant directement, sans exiger l'intervention d'une énergie étrangère.

Le soufre, le sélénium et le tellure s'enflamment à son contact.

Le phosphore prend feu et fournit un mélange d'oxyfluorure et de fluorures de phosphore.

L'iode s'y combine avec une flamme pâle, en perdant sa couleur. L'arsenic et l'antimoine en poudre s'unissent à ce corps gazeux avec incandescence.

Le silicium cristallisé, froid, brûle au contact de ce gaz avec beaucoup d'éclat, en fournissant du fluorure de silicium qui a été recueilli sur le mercure et nettement caractérisé.

Le bore adamantin de Deville brûle également, mais avec plus de difficulté, en se transformant en fluorure de bore.

Le potassium et le sodium deviennent incandescents et produisent des fluorures.

Le fer et le manganèse en poudre, légèrement chauffés, brûlent en fournissant des étincelles.

Digitized by Google

En présence du mercure, absorption complète, avec formation de protofluorure de mercure de couleur jaune clair.

L'or et le platine ne sont pas attaqués à la température ordinaire du laboratoire.

Le chlorure de potassium fondu est décomposé à froid avec dégagement de chlore. Il en est de même de l'iodure, qui se recouvre de suite d'une couche d'iode.

Ce gaz décompose l'eau à froid en fournissant de l'acide fluorhydrique et de l'oxygène ozonisé; il enflamme le sulfure de carbone et, recueilli dans une capsule de platine remplie de tétrachlorure de carbone, il fournit un dégagement continu de chlore.

Les corps organiques hydrogénés sont violemment attaqués. Un morceau de liège, placé auprès de l'extrémité du tube de platine par lequel le gaz se dégage, se carbonise aussitôt et s'enflamme. L'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, le pétrole prennent feu à son contact.

En résumé, le fluor est un corps gazeux, possédant une activité chimique supérieure à celle de tous les autres corps simples connus. A cause de ses puissantes affinités, il permettra évidemment d'importantes réactions. S'il n'avait pas encore été isolé, il est assez curieux de reconnaître que, grâce à l'étude de ses composés, sa place était marquée depuis longtemps dans la classification naturelle des métalloïdes. Les essais tentés jusqu'ici pour l'obtenir avaient fait prévoir quelques-unes de ses principales propriétés. Le jour où l'expérience arrive enfin à le retirer d'une de ses combinaisons, on s'aperçoit qu'il ne peut occuper que la place indiquée, en tête de la famille du chlore, et la classification établie par Dumas se trouve encore une fois complètement justifiée.

Digitized by Google

MÉMOIRE SUR LA COMPRESSIBILITÉ DE QUELQUES DISSOLUTIONS GAZEUSES;

PAR M. ISAMBERT.

Les questions relatives à la dissolution des gaz sont au nombre de celles qui ont depuis longtemps appelé l'attention des chimistes. Les gaz, et principalement les gaz très solubles, constituent-ils, à l'état dissous, des hydrates partiellement dissociés? A basse température, il ne saurait y avoir d'incertitude : de nombreux hydrates cristallisés ont été observés et, dans ces conditions, les gaz peuvent former avec l'eau de véritables combinaisons chimiques. Mais en est-il encore de même quand toute la masse est redevenue liquide par l'addition d'eau ou l'élévation de la température? Les phénomènes sont alors complexes et nous savons : que la chaleur de dissolution d'un gaz est variable avec la quantité du dissolvant et que la tension émise par le gaz varie également, à une même température, avec la quantité de gaz dissous. Ces données peuvent faire admettre tout d'abord qu'il n'y a pas là de combinaison définie, mais un simple phénomène de dissolution.

D'un autre côté, nous savons aussi que la dissolution des corps composés est souvent accompagnée de variations thermiques qui dépendent de la quantité d'eau mise en contact avec le sel; les phénomènes observés dans la dissolution du gaz peuvent dépendre de deux éléments dont un seul est constant. De même, les tensions que donnent ces dissolutions peuvent être le résultat de la dissociation d'un composé défini et du dégagement du gaz simplement dissous, avec cette complication, que le dissolvant est lui-

Digitized by Google

même l'un des éléments de la combinaison. Les mesures de tensions établissent que les choses se passent comme s'il n'y avait pas de combinaison chimique.

Dans mes expériences sur la dissociation de l'hydrate de chlore, j'ai vu la tension du chlore demeurer constante tant qu'il reste des cristaux d'hydrate solide, et devenir variable, à la même température, alors que tout l'hydrate est dissous. Et cependant les variations de la solubilité du gaz au-dessous de 8° n'indiquent-elles pas la persistance de la combinaison, alors même qu'il n'existe plus de cristaux? Les faits constatés par MM. Debray et Joannis, dans leurs études sur la décomposition de l'oxyde de cuivre par la chaleur (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, p. 583; 1884), sont identiquement les mêmes : tant qu'il reste un peu d'oxyde de cuivre solide, la tension de dissociation est constante; aussitôt que le sous-oxyde de cuivre a dissous tout l'oxyde, la tension devient variable à une même température.

J'ai pensé que l'étude des propriétés physiques de ces dissolutions, et en particulier celle de leur compressibilité, pourrait fournir des indications importantes, capables d'apporter un élément nouveau pour la solution de cette question. Les gaz liquéfiés sont très compressibles, et, si la dissolution n'est que le résultat d'une sorte d'attraction spéciale exercée par le liquide sur les parties gazeuses et amenant ainsi leur liquéfaction, on est porté à penser que, chacun des liquides conservant ses propriétés, le coefficient de compressibilité des dissolutions sera supérieur à celui du dissolvant. Dans le cas d'un composé dissous, au contraire, comme pour les dissolutions salines, la compressibilité du liquide est diminuée par la présence du composé dissous.

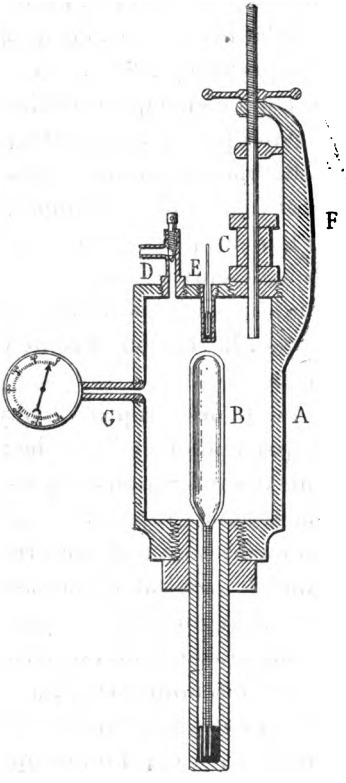
Appareil. — J'ai employé dans ces recherches un piézomètre un peu différent du piézomètre ordinaire, construit de manière à obtenir des pressions assez fortes, capables

Digitized by Google

de se maintenir constantes pendant un temps assez long. En outre, j'ai augmenté le volume du tube qui contient le liquide soumis à la compression, afin d'avoir une plus grande sensibilité.

L'appareil destiné à produire la compression se com-

Fig. 1.



pose essentiellement d'un réservoir cylindrique A, terminé par une éprouvette en verre très épais, solidement mastiquée dans une monture métallique qui se visse sur une ouverture pratiquée à la base du cylindre. Cette ouverture sert à introduire le réservoir B dans la cavité A.

Digitized by Google

Le piézomètre se compose d'un gros réservoir cylindrique terminé par un tube thermométrique divisé en 100 parties d'égale capacité; son extrémité ouverte plonge dans du mercure qui occupe la partie inférieure de l'éprouvette. Le volume du réservoir et celui d'une division du tube capillaire ont été mesurés à l'avance; il est facile, par suite, de déduire la compressibilité de l'unité de volume de la lecture de la division à laquelle arrive le mercure au moment de l'expérience.

A la partie supérieure du réservoir A se trouvent trois ouvertures : la première C reçoit un piston plongeur de petit diamètre qui traverse une boîte à cuirs solidement vissée sur le cylindre. Un écrou, dont la position est rendue invariable par une partie métallique F fondue avec le cylindre A, fait, en tournant, monter ou descendre le piston plongeur, qui est muni à la partie supérieure d'un pas de vis qui pénètre dans l'écrou. L'ouverture E est occupée par un tube en fer, fermé à la partie inférieure, destiné à recevoir un thermomètre très sensible dont le réservoir plonge dans du mercure.

L'ouverture D, qui sert à remplir d'eau l'appareil, se ferme à l'aide d'une sorte de bouchon à vis, à l'intérieur duquel se trouve un petit conduit, fermé par une pointe conique, qui permet de supprimer la pression en faisant communiquer l'intérieur de A avec l'atmosphère.

Enfin, un manomètre étalon allant jusqu'à 100^{atm} est solidement vissé sur une tubulure latérale qui le fait communiquer avec l'intérieur du cylindre.

L'appareil, qui a été parfaitement construit par M. Golaz, permet d'exercer, sans grand effort, des pressions qui dépassent 50^{atm}; des rondelles de cuir interposées rendent les fermetures tellement parfaites que les pressions les plus fortes se maintiennent pendant des heures, et, si la température augmente dans l'intervalle, la pression éprouve un accroissement correspondant.

Digitized by Google

Pour vérifier l'appareil, j'ai commencé par examiner la compressibilité de l'eau en opérant à des pressions variables de 5^{atm} à 40^{atm}. Si l'on trace alors une courbe qui aurait pour abscisses les pressions et pour ordonnées les diminutions de volume observées, on voit que tous les points de cette courbe sont très sensiblement sur une même ligne droite; les différences correspondent aux erreurs de lecture et n'ont pas de sens déterminé. Cette vérification préliminaire est confirmée, du reste, par les expériences ultérieures, qui donnent des coefficients de compressibilité suffisamment concordants.

1° *Compressibilité de la dissolution d'ammoniaque.* — Les expériences sur les dissolutions de gaz ammoniac ont été faites sur deux échantillons différents : l'un contenant, d'après l'analyse, 330^{lit} de gaz par litre de dissolution, et l'autre seulement 140. La dissolution introduite avec certaines précautions dans le tube piézométrique est disposée dans l'appareil qu'on remplit d'eau ensuite, en ayant bien soin de chasser tout l'air du réservoir, et le tout est abandonné à lui-même pendant douze ou vingt-quatre heures, de manière à rendre la température uniforme; il suffit, au cours des expériences, de tenir compte des variations régulières qui proviennent de l'extérieur. C'est ce que j'ai essayé de faire en observant la marche de la colonne de mercure soulevée dans l'appareil piézométrique avant et après une expérience de compression. En général, les perturbations apportées par l'échauffement ou le refroidissement qui résultent d'une variation de pression sont de courte durée et la colonne de mercure ne tarde pas à reprendre sa marche régulière. J'admets, comme on le fait pour le calorimètre à mercure de Favre et Silbermann, que le changement de volume doit être augmenté ou diminué, suivant les cas, de la variation qui se serait produite si la pression était restée constante.

Une correction de ce genre est, du reste, rendue néces-

Digitized by Google

saire dans un grand nombre de cas, par ce fait que la compression élève plus la température du liquide contenu dans le piézomètre qu'elle n'élève celle de l'eau. Il en résulte qu'on voit, par exemple, l'ascension du mercure dans le tube capillaire continuer assez longtemps après que la pression a cessé d'augmenter. D'un autre côté, l'appareil, dont le poids est considérable, contient environ 2^{lit} d'eau; ses variations de température seront toujours très lentes.

Voici les données de quelques expériences que j'ai faites sur une dissolution dont 1^{lit} contenait $33o^{lit}$ de gaz dissous dans l'eau :

Piézomètre A.

	cc
Volume total	122,680
Volume d'une division de tube capillaire	0,004819
Rapport du volume d'une division au volume total.	$\frac{1}{25457}$

1° A 21°,5 et à la pression de 14^{atm}, la hauteur du mercure dans le tube capillaire correspond à la division 35; l'appareil se réchauffant, le mercure s'abaisse à $34^{div},5$ après dix minutes; après dix nouvelles minutes, il n'est plus qu'à la division 34. La variation est donc de $o^{div},5$ en dix minutes. En portant rapidement la pression à 41^{atm}, le mercure monte à la division 58; dix minutes après, au lieu d'être descendu, il s'est élevé à $58^{div},8$; le niveau continue à s'élever pour baisser ensuite et, après dix nouvelles minutes, on constate de nouveau $58^{div},8$. On observe ensuite $58^{div},3$, puis $57^{div},8$; l'appareil a repris alors sa marche régulière. En résumé, sous l'influence du changement de température et de pression, la colonne de mercure est passée, en trente minutes, de la division 34 à $58^{div},3$, et, comme le niveau aurait baissé de $1^{div},5$ pendant ces trente minutes, la variation de volume est de $58^{div},3 - (34^{div} - 1^{div},5)$ ou $25^{div},8$ pour une augmentation de pression de 27^{atm}, soit $o^{div},95555$ par atmosphère,

Digitized by Google

et, comme 1^{div} représente $\frac{1}{25457}$ du volume total, la variation par atmosphère de l'unité de volume est de

$$\frac{0,95555}{25457} = 0,0000376.$$

Une deuxième expérience a donné les résultats suivants :

Température : 22°,5.

Pression.	Volume.	Heure.
atm	div	h m
9.....	24,8	9.58
9.....	24,4	10. 8
9.....	24	10,18
29.....	42,5	»
29.....	43	10.28
29.....	42,8	10.38
29.....	42,4	10.48
29.....	42	10.58

La variation pour une augmentation de 20^{atm} est de 18^{div} et la correction de $4 \times 0,4 = 1^{div},6$. En effectuant le même calcul que plus haut, on trouve 0,0000385 pour le coefficient de compressibilité.

Une troisième expérience a été faite en diminuant la pression; la température était sensiblement constante.

Température : 22°,5.

Pression.	Volume.	Heure.
atm	div	h m
41.....	42,2	3.27
11.....	15	»
11.....	13,9	3.37
11.....	13,0	3.47
11.....	13,0	3.57
11.....	13,0	4.7

Ici l'effet total est une variation de $29^{div},2$; il est dû uniquement à la variation de pression; l'effet n'est pas

Digitized by Google

instantané; la variation continue pendant près de vingt minutes; la dissolution s'est refroidie par suite de la décompression; elle se met ensuite lentement en équilibre de température avec le liquide environnant. Le calcul donne comme coefficient 0,0000382.

Une quatrième expérience a donné les résultats suivants :

Température : 21°.

Pression.	Volume.	Heure.
atm	div	h m
7.....	39	2.33
7.....	38.5	2.43
7.....	38	2.53
37.....	65	»
37.....	65,8	3. 3
37.....	65,9	3.13
37.....	65,6	3.23
37.....	65,1	3.33

La variation de volume est de $27^{div},1$ et la correction atteint ici 2^{div}; le calcul donne 0,0000381 comme coefficient.

J'ai fait d'autres expériences sur une dissolution plus étendue renfermant seulement 140^{lit} de gaz dans 1^{lit} de liquide. La marche des expériences est du même genre et la reproduction de toutes les phases devient inutile : à 20°,4, j'ai trouvé, par compression, 0,0000387 et, par décompression, 0,0000388; à 20°,8, 0000387; à 21°, encore 0,0000387; enfin, à 22°,2, une expérience de décomposition m'a donné 0,0000392.

Comme je ne me suis pas proposé de chercher des nombres absolus, mais de comparer la compressibilité de ces dissolutions à celles du dissolvant, je ne cherche pas à faire la correction qui résulterait de la compressibilité de l'enveloppe. Je remarquerai seulement, d'une façon générale, que les coefficients obtenus en diminuant la pression

Digitized by Google

sont un peu supérieurs à ceux que donne l'augmentation de pression; mais ces changements ne sont pas assez étendus pour masquer le sens des résultats de l'expérience.

En opérant de la même façon sur l'eau distillée, j'ai trouvé que le coefficient de compressibilité serait à 20°, 0,0000440, l'augmentation de pression étant de 30^{atm}. A la même température, la décompression me donne

0,0000446.

Ces nombres se rapprochent beaucoup de ceux qui ont été donnés par divers physiciens : ainsi M. Grassi donne, à 18°, 0,0000463; MM. Jamain, Amaury et Descamps, à 15°, 0,0000457, M. Cailletet, à 8°, 0,0000451. Il est donc permis de regarder comme suffisamment exacte la graduation du manomètre d'abord, et en outre de regarder comme bonnes les déterminations faites avec cet appareil.

La dissolution la plus étendue est celle qui se comprime le plus, les différences étant cependant assez faibles. La dissolution d'ammoniaque a un coefficient de compressibilité qui est à peu près le même que celui des dissolutions de sels dans l'eau, et l'on est porté par suite à regarder cette dissolution comme résultant de la formation d'un hydrate défini qui s'est dissous dans l'excès d'eau, mais qui n'est pas détruit au moins d'une manière complète.

J'ai opéré de même sur une dissolution d'acide chlorhydrique qui marquait 22° à l'aréomètre, et dont 1^{lit} contenait environ 250^{lit} de gaz dissous. Le volume total du piézomètre B était de $127^{cc},0998$ et celui d'une division de $0^{cc},008215$, le rapport du volume d'une division au volume total $\frac{1}{15471}$.

Les données des expériences sont les suivantes :

Digitized by Google

Température : 20°,5.

	Volume.	Heure.
atm	div	h m
31	9,6	2.49
31	9,4	2.59
31	9,2	3. 9
46	17,2	3. 9
46	17,4	3.19
46	17,4	3.29
46	17,1	3.39

La variation de volume a été ici de $7^{div},9$ pour 15^{atm}; en outre, la variation du volume étant de $0^{div},2$ pour dix minutes, il y a lieu d'ajouter, comme correction, $0^{div},6$ pour trente minutes que dure l'expérience.

Le coefficient est donc

$$\frac{8,5}{15 \times 15471} = 0,0000366.$$

Une deuxième expérience à 19°,6 a fourni les données suivantes :

	Volume.	Heure.
atm	div	h m
24	11,2	10.15
24	11,0	10.25
44	21,9	»
44	22,0	10.35
44	21,8	10.45
44	21,6	10.55

20^{atm} amènent un changement de $10^{div},6$ et la correction de température est de $0^{div},6$, variation totale $11^{div},2$, ce qui donne comme coefficient 0,0000362.

Une troisième expérience, faite en abaissant la pression de 42^{atm} à 24^{atm}, a produit un changement de $10^{div},3$, ce qui conduit à un coefficient un peu plus fort 0,0000369.

Digitized by Google

La solution d'acide chlorhydrique se comporte donc comme la solution de gaz ammoniac, son coefficient de compressibilité est comparable à celui des dissolutions de chlorures, et ce liquide est formé en grande partie de la dissolution d'un hydrate défini et non de gaz acide chlorhydrique.

J'ai essayé de donner plus de certitude aux conclusions que je pensais pouvoir tirer de ces expériences en les variant et les étendant à d'autres dissolutions de gaz. J'ai essayé en particulier les dissolutions d'ammoniaque et d'acide sulfureux dans l'alcool. Le tube piézométrique C qui m'a servi pour ces expériences avait un volume total de $128^{cc},2075$, le volume d'une division était de

$$0,006715,$$

et le rapport du volume d'une division au volume total $\frac{1}{19092}$. En outre 1^{lit} de la dissolution alcoolique ammoniacale contenait 87^{lit} de gaz ammoniac.

Première expérience (température, 19°,1).

	Volume.	Heure.
atm	div	h m
14.....	12,8	2. 4
14.....	12,0	2.14
14.....	11,2	2.24
24.....	28,5	2.24
24.....	30,3	2.34
24.....	30,1	2.44
24.....	29,3	2.54

La variation est de 18,2 avec 2,4 comme correction pour 10^{atm}, et en divisant 20,6 par 19092, on a pour coefficient 0,0001078.

La pression initiale, 30^{atm}, est ramenée à 10 par décompression.

Digitized by Google

Deuxième expérience (température 18°).

	Volume.	Heure.
atm	div	h m
30	66,0	8.45
30	65,8	8.55
30	65,6	9. 5
10	31,5	9. 5
10	27,0	9.15
10	25,8	9.25
10	25,0	9.35
10	24,5	9.45
10	24,0	9.55
10	23,8	10. 5

La variation est de $41^{div},8$ avec correction négative faible, de $1^{div},2$, soit $40^{div},6$, ce qui donne pour le coefficient 0,0001063.

Troisième expérience.

Cette expérience, faite à la température de 19°,7, se présente dans des conditions exceptionnelles : la variation de la colonne de mercure dans le tube piézométrique était nulle avant l'expérience et est redevenue nulle après l'expérience.

	Volume.	Heure.
atm	div	h m
6	20,0	3.25
6	20,0	3.35
16	37,7	3.35
16	40,0	3.45
16	40,5	3.55
16	40,5	4. 5

Le changement de volume est de $20^{div},5$ pour 10^{atm}, ce qui donne le coefficient 0,0001073.

Digitized by Google

Solution alcoolique d'acide sulfureux.

Les expériences relatives à la dissolution d'acide sulfureux dans l'alcool ont porté sur une solution qui contenait 60^{lit} de gaz pour un de dissolution, elles ont été faites dans le réservoir piézométrique que j'ai appelé B. Elles m'ont donné les résultats suivants :

Première expérience (température 18°,9).

	Volume.	Heure.
atm	div	h m
16	5,8	2.40
16	5,1	2.50
36	32,6	2.50
36	35,2	3.00
36	35,2	3.10
36	34,7	3.20
36	34,0	3.30
36	33,3	3.40

En effectuant le calcul, on trouve comme coefficient de compressibilité 0,0001024.

Deuxième expérience (température, 19°,1).

	Volume.	Heure.
atm	div	h m
44	47,1	9.51
44	46,6	10. 1
18	11,0	10. 1
18	6,0	10.11
18	4,6	10.21
18	3,2	10.31
18	2,7	10.41

La variation est dans ce cas de 43^{div},9 et la correction de 2^{div}, à retrancher, ce qui donne 41^{div},9 pour 26^{atm}; le coefficient est donc 0,0001041.

Digitized by Google

Troisième expérience (température, 20°,3).

	Volume.	Heure.
atm	div	h m
12	4,5	2.28
12	3,9	2.38
42	45,5	2.38
42	49,3	2.48
42	50,0	2.58
42	49,8	3. 8
42	49,2	3.18
42	48,6	2.28

La variation est ici de $44^{div},7$ avec une correction positive de 3 divisions pour cinquante minutes, et une augmentation de pression de 30^{atm}. Le calcul donne pour coefficient de compressibilité 0,0001028.

J'ai déterminé en même temps la compressibilité de l'alcool qui avait servi à mes expériences; cet alcool avait été distillé avec de la baryte anhydre et j'ai trouvé eomme coefficient 0,0001076 à 19°. Ce nombre est légèrement supérieur à ceux donnés par MM. Jamain, Amaury et Descamps, 0,0000911 à 15°. Il est voisin de 0,0000991 donné par M. Grassi à 13°,1.

Si l'on compare la compressibilité de l'alcool à celle des deux dissolutions d'ammoniaque et d'acide sulfureux, on voit que la présence de l'ammoniaque n'a pas fait varier la compressibilité de l'alcool, tandis que l'acide sulfureux a déterminé une légère diminution dans la compressibilité.

Des expériences comparatives faites sur l'éther sulfurique desséché et le même dissolvant du gaz ammoniac m'ont donné les nombres suivants, la température étant comprise entre 21° et 22° :

Éther ordinaire.....	0,000182 0,000184
Éther ammoniacal.....	0,000183 0,000185 0,000186

Digitized by Google

Mais, comme la solubilité du gaz ammoniac dans l'éther est très faible, je n'attache qu'une faible importance à ces derniers résultats, qui montrent seulement la concordance des résultats auxquels on arrive par l'emploi de ce piézomètre. Les nombres sont un peu supérieurs à ceux qui ont été donnés, mais la température est plus élevée, et la compressibilité de l'éther croît assez vite avec la température.

Ces expériences me conduisent à remarquer tout d'abord que, dans un grand nombre de cas, il ne suffit pas d'observer le phénomène qui résulte immédiatement de la compression exercée dans l'appareil; il est nécessaire de suivre pendant longtemps, la marche de la colonne de mercure dans le tube capillaire, la chaleur produite par la compression se dissipant très lentement dans la masse d'eau qui entoure l'appareil.

Il semble enfin résulter de cette étude physique que la dissolution du gaz qui n'est pas accompagnée d'une véritable combinaison chimique est sans effet appréciable sur la compressibilité du dissolvant. Si, au contraire, la dissolution est accompagnée d'un phénomène de combinaison, la compressibilité du dissolvant se trouve notablement diminuée. Je suis ainsi amené à conclure comme résultat de ce travail, que la dissolution aqueuse du gaz ammoniac représente un véritable hydrate comparable à la dissolution d'acide chlorhydrique, bien que cet hydrate soit moins stable que celui formé par l'acide.

Digitized by Google

SUR LA DÉCOMPOSITION RÉVERSIBLE DE DIVERS SELS PAR L'EAU;

PAR M. G. FOUSSEREAU.

Les phénomènes de décomposition lente et limitée, que j'ai précédemment étudiés, sur les chlorures métalliques (1), se manifestent aussi dans un grand nombre d'antres substances. Les faits que j'exposerai dans ce travail se rapportent aux sulfates et aux acétates. L'étude de ces classes de sels a été faite par la mesure des résistances électriques, conformément à la méthode que j'ai décrite dans un précédent Mémoire.

I. — SULFATES.

Sulfate ferrique. — Quand on maintient longtemps à l'ébullition une dissolution de sulfate de peroxyde de fer, il s'y dépose peu à peu un sel basique qui a perdu la propriété de se redissoudre dans la liqueur refroidie. M. Berthelot a été conduit par l'observation de ce fait à pènser que la décomposition du sel en acide et sulfate basique soluble pouvait être effectuée en partie au sein de la liqueur, avant toute précipitation. Il a en effet constaté que l'addition d'acide sulfurique libre à la dissolution saline produit un dégagement de chaleur qui doit être attribué très probablement à la restauration partielle du sel neutre décomposé. Cependant, en opérant par la méthode calorimétrique sur des dissolutions de sulfate ferrique qui contenaient $1^{éq}$ de ce sel dissous dans 2^{lit} à 10^{lit} d'eau, il n'a pas constaté de variations sensibles de constitution sous

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, juillet 1887.

Digitized by Google

l'influence du temps, de la température et de la dilution. Ce résultat semblerait indiquer que ce phénomène n'appartient pas à la classe des réactions réversibles à limite variable, si M. Berthelot ne faisait remarquer que le poids de sel décomposé par l'addition d'eau doit atteindre 4 à 5 pour 100 du sel dissous, pour que la réaction soit sensible au thermomètre.

J'ai repris l'examen de cette question par la méthode électrique, en opérant sur des dissolutions beaucoup plus étendues, et j'ai reconnu que la décomposition du sulfate ferrique présente les mêmes caractères que celle du chlorure correspondant, avec cette différence cependant que le sulfate est plus stable et qu'il faut une dilution plus grande pour obtenir, même à 100°, l'altération complète. Ces faits ressortent des Tableaux de résultats suivants :

CONCENTRATION : $\frac{1}{1305}$ $\left(\frac{1}{87,0}\right.$ D'ÉQUIVALENT PAR LITRE$\left.\right)$.

Temps.	Résistances R.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
Dissolution froide.		
10 minutes...	$R_0 = 10521$ ohms	»
125 » ...	10425	0,0091
25 heures....	10204	0,0301
73 »	10086	0,0413
7 jours.....	9976	0,0518
32 »	9928	0,0564
Chauffée à 83°.		
10 minutes...	9756	0,0727
30 » ...	9617	0,0859
60 » ...	9609	0,0867
Chauffée à 100°.		
5 minutes...	9520	0,0951
10 » ...	9430	0,1037
15 » ...	9435	0,1032

Digitized by Google

Chauffée à 100°, puis refroidie.

10 minutes...	9435	0,1032
24 heures....	9608	0,0868
15 jours.....	9915	0,0576

A cette concentration, la diminution de résistance dépasse à peine $\frac{1}{10}$ de la résistance primitive à 100°, tandis que cette diminution dépassait toujours $\frac{5}{10}$ pour les dissolutions de perchlorure de fer. On peut donc regarder comme certain que l'altération à 100° est très incomplète. On voit d'ailleurs la limite d'altération croître à mesure que la température s'élève, jusqu'à 100°, au lieu de devenir constante à partir d'une certaine température, comme cela avait lieu pour le chlorure. Aux concentrations plus grandes, l'altération est sans doute encore plus restreinte; mais la formation rapide du précipité trouble alors assez vite l'étude du phénomène.

CONCENTRATION : $\frac{1}{13446}$ $\left(\frac{1}{896,4}\right.$ D'ÉQUIVALENT PAR LITRE$\left.\right)$.

Temps.	Résistances R.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
	Dissolution froide.	
10 minutes...	$R_0 = 95450^{ohms}$	»
50 » ...	94380	0,0112
190 » ...	92560	0,0303
24 heures....	81650	0,1446
5 jours.....	75900	0,2048
19 »	73110	0,2340
40 »	72950	0,2357
	Chauffée à 60°.	
120 minutes...	69630	0,2705
	Chauffée à 82°.	
30 minutes...	68230	0,2852

Digitized by Google

Chauffée à 100°.

20 minutes...	67820	0,2895

Chauffée à 100°, puis refroidie.

10 minutes...	67820	0,2895
60 » ...	68450	0,2829
1 jour.....	70340	0,2631
10 »	72500	0,2404

Les altérations sont beaucoup plus étendues que dans le cas précédent. De plus, elles sont peu différentes à 82° et à 100°, et par conséquent plus rapprochées de l'unité.

CONCENTRATION : $\frac{1}{32620}$ $\left(\frac{1}{2175}\right.$ D'ÉQUIVALENT PAR LITRE$\left.\right)$.

Temps.	Résistances R.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
	Dissolution froide.	
10 minutes...	$R_0 = 206100$ ohms	»
10 jours.....	144300	0,2999
	Chauffée à 100°.	
10 minutes...	124500	0,3959

La variation de résistance est encore plus large. On ne peut, du reste, pousser plus loin les expériences, sans rencontrer les perturbations dues aux impuretés de l'eau distillée.

Sulfate d'alumine. — Le sulfate d'alumine se comporte de même. La marche de son altération est presque identique à celle du chlorure d'aluminium, c'est-à-dire que l'altération n'est sensible à froid qu'aux très grandes dilutions, tandis qu'elle a lieu à 100° pour des liqueurs assez concentrées. L'influence de la température est donc ici

Digitized by Google

très marquée. L'exemple suivant suffira pour faire ressortir les propriétés de ce composé.

CONCENTRATION : $\frac{1}{22150}$ $\left(\frac{1}{1266}\text{ D'ÉQUIVALENT PAR LITRE}\right)$.

Temps.	Résistances R.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
	Dissolution froide.	
10 minutes...	$R_0 = 155800$ ohms	»
10 jours.....	152200	0,0231
	Chauffée à 100°.	
30 minutes...	76400	0,5096
	Chauffée à 100°, puis refroidie.	
10 minutes...	76400	0,5096
10 jours.....	146200	0,0616

Alun. — L'addition d'un sulfate alcalin au sulfate dissocié pouvait apporter des modifications importantes dans la marche du phénomène. Il résulte en effet des expériences de M. Berthelot que, dans les dissolutions concentrées, l'acide sulfurique mis en liberté par la décomposition du sulfate métallique (sulfate ferrique) se combine au moins en partie avec le sulfate alcalin pour former un bisulfate dissous. S'il en est encore ainsi dans les dissolutions très étendues, le grand accroissement de conductibilité, qui résulte de la mise en liberté de l'acide sulfurique (1), disparaîtra ou sera très atténué. Il y aura simplement passage de l'acide, d'une molécule saline à une autre, ce qui ne paraît pas devoir modifier la conductibilité dans de grandes proportions.

(1) D'après les expériences de M. Bouty, les acides sulfurique et chlorhydrique conduisent de 3 à 3,5 fois mieux que leurs sels, à équivalents égaux, suivant la concentration.

Digitized by Google

CONCENTRATION : $\frac{1}{19196}$ (SEL ANHYDRE) $\left(\frac{1}{1251}\right.$ D'ÉQUIV. PAR LITRE$\left.\right)$.

Temps.	Résistances R.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
	Dissolution froide.	
10 minutes...	$R_0 = 153900$ ohms	«
24 jours.....	150600	0,0214
	Chauffée à 100°.	
30 minutes...	83300	0,4587
	Chauffée à 100°, puis refroidie.	
10 minutes...	83300	0,4587
3 jours.....	112900	0,2664
30 »	149300	0,0299

Les diminutions de résistance sont encore très grandes. Elles deviendront relativement plus grandes encore si l'on tient compte de ce fait que la dissolution est formée en partie de sulfate de potasse dont la conductibilité n'a pas augmenté.

La variation de conductibilité du sulfate d'alumine considéré seul est peu différente de ce qu'elle serait si ce sel était seul dissous dans l'eau. Il en résulte que, s'il y a production d'un bisulfate, ce phénomène doit être très limité à cette grande dilution. Ce résultat est d'accord avec celui de M. Berthelot, d'après lequel le bisulfate de potasse dissous se décompose à mesure qu'on fait croître la quantité d'eau. Il s'accorde aussi avec les expériences récentes de M. Bouty, qui a étudié directement l'action de l'acide sulfurique sur le sulfate neutre de potasse.

En résumé, l'étude des sulfates que nous venons d'examiner conduit à des résultats très analogues à celle des chlorures.

Digitized by Google

II. — Acétates.

Les acétates métalliques, notamment les acétates de zinc et de cuivre, déposent aussi peu à peu, quand on fait bouillir leurs dissolutions, un précipité d'acétate basique qui se forme à la longue, même à froid. M. Berthelot fait remarquer que cette précipitation est précédée d'un commencement de décomposition préalable fournissant des produits solubles, car l'odeur d'acide acétique se développe peu à peu dans les dissolutions de ces sels. En décomposant ces dissolutions par la potasse et en mesurant la chaleur dégagée, il n'a pas constaté de réversibilité dans cette décomposition préalable, lorsqu'on opère sur des dissolutions contenant de $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{10}$ d'équivalent par litre.

En opérant sur des dissolutions étendues, j'ai reconnu que cette réversibilité y existe. Mais elle ne se manifeste nettement que pour des dilutions beaucoup trop grandes pour permettre l'application de la méthode calorimétrique. Dans les dissolutions concentrées, les modifications réversibles deviennent très lentes et se trouvent bientôt masquées par le dépôt d'un précipité qui résulte d'une réaction plus complexe.

Quand on abandonne à elle-même une dissolution d'un acétate métallique, on observe que sa résistance croît avec le temps, contrairement à ce qui a lieu pour les chlorures et les sulfates. Cette différence de sens dans le phénomène physique s'explique aisément, si l'on remarque que les acides sulfurique et chlorhydrique conduisent mieux que leurs sels, tandis que le contraire a lieu pour l'acide acétique et en général pour les acides organiques, d'après les mesures de M. Bouty.

Acétate de zinc. — L'exemple suivant permet de juger de l'importance des altérations de ce sel.

Digitized by Google

CONCENTRATION : $\frac{1}{600}$ (SEL ANHYDRE) $\left(\frac{1}{55,2}\right.$ D'ÉQUIV. PAR LITRE$\left.\right)$.

Temps.	Résistances R.	$\frac{R-R_0}{R_0}$.
	Dissolution froide.	
10 minutes...	$R_0 = 16900$ ohms	»
2 jours.....	17030	0,0077
5 »	17090	0,0112
15 »	17150	0,0148

Ce dernier résultat paraît être voisin de la limite.

	Chauffée à 100°.	
30 minutes...	17560	0,0391
60 » ...	17630	0,0432
	Refroidie.	
2 jours.....	17280	0,0225
7 »	17190	0,0172
	Chauffée de nouveau à 100°.	
85 minutes...	17670	0,0456
	Refroidie de nouveau.	
2 jours.....	17340	0,0260
7 »	17250	0,0207

Il existe pour chaque température une altération limite qui croît quand la température s'élève, et qui tend à reprendre la même valeur, chaque fois qu'on ramène le liquide aux mêmes conditions. Ce sont bien les caractères d'un phénomène réversible.

La décomposition de ces acétates présente cependant une marche très différente de celle des chlorures et des sulfates étudiés plus haut, en ce qui concerne l'influence de la concentration sur le phénomène. Dans ces derniers composés, l'altération va en croissant et tend vers l'unité,

Digitized by Google

à mesure que la concentration diminue. Dans le cas actuel, au contraire, l'altération croît d'abord quand on étend la dissolution, atteint un certain maximum, puis diminue pour des dilutions plus grandes.

Voici les résultats fournis par une série de dissolutions d'acétate de zinc de concentrations décroissantes, que l'on a maintenues à la température 100° assez longtemps pour les amener à leur état d'équilibre.

Concentrations (sel anhydre).	Résistances initiales R_0.	Résistances R après échauffement à 100°.	$\frac{R-R_0}{R_0}$.
$\frac{1}{13,70}$ $\left(\frac{1}{1,26}\right.$ d'équivalent$\left.\right)$.....	1277	1278	0,0008 (1)
$\frac{1}{105,2}$ $\left(\frac{1}{9,67}\right.$ d'équivalent$\left.\right)$.....	4166	4225	0,0142
$\frac{1}{600}$ $\left(\frac{1}{55,2}\right.$ d'équivalent$\left.\right)$.....	16900	17670	0,0456
$\frac{1}{6422}$ $\left(\frac{1}{591}\right.$ d'équivalent$\left.\right)$.....	147200	152200	0,0340
$\frac{1}{16977}$ $\left(\frac{1}{1562}\right.$ d'équivalent$\left.\right)$.....	311400	319100	0,0250

La variation relative de résistance passe par un maximum pour la concentration $\frac{1}{600}$ et décroît ensuite. On ne peut donner de ce fait que l'une des deux explications suivantes. On peut admettre que, dès les premiers instants de la dissolution, avant la première mesure, le sel neutre a déjà subi une altération notable. S'il en était ainsi, les expériences ne fourniraient que la différence de deux phénomènes. La lenteur de l'altération à partir de cette première mesure permet d'écarter cette hypothèse. Si elle était exacte, on devrait obtenir au début des résultats très

(1) Négligeable.

Digitized by Google

différents, suivant le temps qui s'écoule avant l'expérience. On n'observe rien de semblable : un intervalle de quelques minutes n'amène jamais de modification appréciable à la résistance aux températures ordinaires.

Il faut donc interpréter ces résultats en admettant que l'altération des acétates par l'eau atteint un maximum pour une certaine dilution et décroît pour une dilution plus grande.

Acétate de cuivre. — Les phénomènes présentés par l'acétate de cuivre sont identiques à ceux que nous venons d'exposer relativement à l'acétate de zinc, avec cette différence cependant que les altérations varient pour l'acétate de cuivre entre des limites beaucoup plus étendues. Le phénomène est en conséquence plus net et plus aisément observable ; mais il se complique aussi plus facilement d'une précipitation, quand la concentration augmente. Cette précipitation a empêché d'obtenir des résultats précis pour les concentrations supérieures à $\frac{1}{1100}$.

Le Tableau suivant contient les résultats relatifs à une même dissolution.

CONCENTRATION : $\frac{1}{5844}$ $\left(\frac{1}{528,8}\right.$ D'ÉQUIVALENT PAR LITRE$\left.\right)$.

Temps.	Résistances R.	$\frac{R - R_0}{R_0}$.
	Dissolution froide.	
10 minutes..	$R_0 =$ 155600 ohms	»
3 jours....	158900	0,0212
12 »	160100	0,0289
49 »	160000	0,0283
	Chauffée à 75°.	
22 minutes..	174200	0,1195
62 » ..	188300	0,2102

Digitized by Google

Chauffée à 100°.

15 minutes..	207500	0,3335
59 » ..	231400	0,4871

Chauffée à 100°, puis refroidie.

10 minutes..	231400	0,4871
3 jours....	179100	0,1510
7 »	170000	0,0925
49 »	162400	0,0437

Aux faibles concentrations, l'altération diminue encore à mesure que la dilution croît.

Concentrations.	Résistances initiales R_0.	Résistances R après échauffement à 100°.	$\frac{R-R_0}{R_0}$.
$\frac{1}{1103}\left(\frac{1}{99,8}\right.$ d'équivalent par litre$\left.\right)$....	40810	65820	0,6126
$\frac{1}{5844}\left(\frac{1}{528,8}\right.$ d'équivalent$\left.\right)$.....	155600	231400	0,4871
$\frac{1}{8690}\left(\frac{1}{786,4}\right.$ d'équivalent$\left.\right)$.....	211600	301100	0,4230

Acétate de plomb. — Ce sel est plus stable que les précédents. Il éprouve cependant à la température 100° un commencement de décomposition réversible.

CONCENTRATION : $\frac{1}{4836}\left(\frac{1}{785,9}\right.$ D'ÉQUIVALENT$\left.\right)$.

	Résistances R.	$\frac{R-R_0}{R_0}$.
Dissolution froide.....	216300	»
Chauffée 40 minutes à 100°....	219700	0,0157
Refroidie depuis 3 jours.....	217100	0,0037

En résumé, les acétates étudiés subissent, avant toute précipitation, une altération réversible, avec production de

Digitized by Google

sels basiques. Mais ils s'écartent des chlorures et des sulfates étudiés plus haut par l'influence très différente de la concentration. L'explication théorique suivante permettrait d'interpréter cette différence.

Les chlorures dissous donnent naissance, par leur décomposition, à un acide libre et à un hydroxyde ou hydroxychlorure, c'est-à-dire que le phénomène se réduit à la substitution, une ou plusieurs fois, du groupe HO^2 à Cl, si l'on adopte la notation par équivalents, ce qui est ici indifférent. Dans le perchlorure de fer Fe^2Cl^3, par exemple, cette substitution peut s'effectuer une, deux ou trois fois, en donnant d'abord un hydroxychlorure, finalement un hydroxyde. Les phénomènes de polymérisation et de précipitation, qui compliquent la réaction aux grandes concentrations, disparaissent quand la dissolution est très étendue.

De même, dans les sulfates tels que le sulfate ferrique $Fe^4(S^2O^8)^3$, le radical acide bibasique S^2O^8 peut être remplacé une, deux ou trois fois par le groupe $(HO^2)^2$, avec élimination d'acide hydraté libre. Les deux premières substitutions fournissent un sel basique, la dernière un hydroxyde, comme dans le cas précédent. Mais il n'intervient toujours dans la réaction directe qu'une molécule du composé polyacide primitif agissant sur l'eau ambiante.

Cette manière d'interpréter la réaction est d'accord avec ce fait que l'altération tend à devenir plus complète à une température donnée, à mesure que la dilution croît indéfiniment. Il suffit en effet, pour que la décomposition d'une molécule de sel neutre soit possible, qu'elle se trouve en contact avec une ou plusieurs molécules d'eau, et cette condition est toujours réalisée, puisque l'eau est en grand excès par rapport au sel. Au contraire, la réaction inverse qui limite la première ne peut se produire que si une molécule du composé formé rencontre dans le

Digitized by Google

liquide une ou plusieurs molécules d'acide libre. Cette dernière rencontre sera d'autant plus rare que la dissolution sera plus étendue, puisque les produits de la décomposition seront disséminés dans une masse d'eau croissante. Il en résulte que la limite d'altération doit croître sans cesse et tendre vers l'unité, à mesure que la concentration diminue, et c'est en effet à ce résultat que conduisent les expériences.

Les phénomènes sont tout différents quand il s'agit des acétates de cuivre ou de zinc. La molécule de sel neutre ne contenant qu'un seul équivalent d'acide, la substitution de HO^2 au radical $C^4H^3O^4$ ne peut avoir lieu qu'une fois. Mais il résulte des expériences de M. Berthelot qu'il se forme dans la liqueur un acétate basique capable de donner lieu à un précipité par une modification nouvelle. L'hydroxyde ne se forme donc pas isolément dans la liqueur. Il s'unit à une ou plusieurs autres molécules d'acétate neutre pour donner l'acétate basique, de sorte que la réaction totale peut s'exprimer par une équation de la forme

$$(m+n)(Z\,n\,C^4H^3O^4) + n\,H^2O^2 = \underbrace{n\,C^4H^4O^4}_{\text{Acide libre.}} + \underbrace{\left\{\begin{array}{l} n\,Z\,n\,HO^2, \\ m\,Z\,n\,C^4H^3O^4. \end{array}\right\}}_{\text{Sel basique.}}$$

La somme $m + n$ étant au moins égale à 2, cette réaction exige le concours simultané de *plusieurs* molécules d'acétate neutre.

Tant que le sel sera relativement abondant dans le liquide, la réaction pourra être favorisée par l'addition d'eau; mais, quand la dilution sera très grande, la rencontre des molécules d'acétate neutre deviendra moins fréquente et l'altération tendra à s'atténuer. Elle cessera tout à fait si la dilution devient assez grande pour que le nombre des molécules de sel neutre mises en présence soit

Digitized by Google

inférieur à $m + n$. On doit donc observer un maximum d'altération pour une certaine concentration, conformément au résultat de l'expérience. Mais je me hâte d'ajouter que ce résultat ne serait en rien compromis, si ces vues théoriques se trouvaient inexactes (1).

RECHERCHES SUR LA DAMBONITE ET LE DAMBOSE;

PAR M. MAQUENNE.

M. Aimé Girard a donné le nom de *dambonite* à un principe immédiat qu'il a extrait, en 1868, du caoutchouc brut du Gabon et qui présente, après dessiccation, la formule $C^8H^{16}O^6$ (*Comptes rendus*, t. LXVII, p. 820).

Ce corps possède la propriété de se résoudre, sous l'action de l'acide iodhydrique bouillant, en iodure de méthyle et en un sucre particulier, isomère des glucoses, que M. Girard a appelé *dambose*.

Le dambose lui-même est, comme la dambonite, inactif au polarimètre, non fermentescible et non réducteur; il ne donne pas d'acide à l'oxydation et, par conséquent, ne possède pas la fonction aldéhydique qui caractérise les glucoses véritables; il semblait donc être voisin de l'inosite, dont j'ai donné récemment la constitution. C'est ce qui m'a engagé à reprendre l'étude de la dambonite et du dambose, qui, depuis les recherches citées de M. Girard, n'ont donné lieu à aucun travail important.

J'ai d'abord cherché à déterminer, par éthérification, le nombre d'oxhydriles que renferme la dambonite.

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne.

Digitized by Google

ÉTHERS DE LA DAMBONITE (1).

1. *Dambonite tétracétique* $C^8H^{12}O^2(CO^2.CH^3)^4$.

La dambonite, additionnée d'un peu de chlorure de zinc, se dissout rapidement dans l'anhydride acétique, à l'ébullition; si, après le refroidissement du liquide, on y ajoute un excès d'eau, on voit se précipiter un corps blanc, cristallin, qu'il suffit de laver à l'eau pour l'obtenir immédiatement pur et qui constitue le dérivé tétracétylé de la dambonite.

La dambonite tétracétique présente la forme d'aiguilles très fines et feutrées, complètement insolubles dans l'eau; elle fond à 193° et bout vers 335°-340° à la pression ordinaire, mais non sans un commencement de décomposition. Elle est saponifiée par les alcalis, en solution alcoolique, et régénère ainsi la dambonite primitive.

L'analyse a donné les résultats suivants :

1° *Dosage du carbone acétique sur* $0^{gr},500$.

Le produit a été chauffé pendant cinq heures à 100°, en vase clos, avec cinq fois son poids d'hydrate de baryte cristallisé et 20^{cc} d'alcool à 50°. On a ensuite éliminé l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, à l'ébullition, puis on a précipité le baryum resté dissous à l'état d'acétate par un excès d'acide sulfurique.

On a ainsi obtenu :

Sulfate de baryum ..... $0^{gr},624$

2° *Combustion sur* $0^{gr},500$.

Eau.....	$0^{gr},290$
Acide carbonique.....	$0^{gr},946$

(1) La dambonite utilisée dans ce travail a été fournie par la maison Billault; elle avait été préparée, conformément aux indications de M. Girard, avec la gomme du Gabon.

Digitized by Google

On déduit de là la composition centésimale suivante, qui ne laisse aucun doute sur l'identité du produit auquel elle se rapporte :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone total.....	51,60	51,07
Carbone acétique.....	25,71	25,53
Hydrogène.....	6,44	6,38

2. *Dambonite tétrabenzoïque* $C^8H^{12}O^2(CO^2, C^6H^5)^4$.

On a obtenu ce corps en maintenant à l'ébullition, pendant quelques minutes, un mélange de dambonite et de chlorure de benzoïle, en présence d'un fragment de tournure de zinc. Le dérivé benzoïque se précipite, par addition d'eau alcoolisée, sous forme d'aiguilles microscopiques un peu jaunâtres, que l'on purifie aisément par des lavages à l'alcool.

La dambonite tétrabenzoïque fond à 250°; elle est complètement insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, même bouillant.

On a trouvé à l'analyse :

1° *Dosage du carbone benzoïque sur* 0^{gr},500.

En opérant de la même manière que pour le dérivé acétylé, on a obtenu :

Sulfate de baryum ..... 0^{gr},381

2° *Combustion sur* 0^{gr},300.

Eau.....	0^{gr},142
Acide carbonique	0^{gr},758

d'où, pour 100 :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone total.....	68,91	69,23
Carbone benzoïque.....	54,94	53,85
Hydrogène.....	5,26	5,13

Digitized by Google

L'existence de ces deux éthers tétracides, obtenus en présence du chlorure de zinc qui, ainsi que je l'ai reconnu, permet de pousser facilement l'éthérification jusqu'à son maximum, m'a paru suffisante pour établir la tétratomicité de la dambonite; dès lors, on n'a pas cru nécessaire de poursuivre plus loin cette étude, et notamment de reproduire la nitrodambonite de Champion (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 114) qui, vraisemblablement, constitue le dérivé tétranitrique $C^8H^{12}O^2(AzO^3)^4$.

La dambonite renferme donc quatre oxhydriles alcooliques, et comme, d'autre part, l'action de l'acide iodhydrique, signalée pour la première fois par M. Girard, y dévoile la présence de deux méthoxyles, nous pouvons dès à présent exprimer sa constitution par la formule $C^6H^6(OCH^3)^2(OH)^4$, derrière laquelle le dambose nous apparaît comme un alcool hexatomique non saturé $C^6H^6(OH)^6$.

Reste à établir la structure du noyau C^6H^6 de sa molécule.

PROPRIÉTÉS DU DAMBOSE.

Le dambose s'obtient très aisément en chauffant vers 120°, dans un ballon à long col muni d'un réfrigérant descendant, de la dambonite anhydre et de l'acide iodhydrique bouillant à 127°. La réaction est terminée après une heure de chauffe environ. On a ainsi obtenu, avec 10^{gr} de dambonite pure, un peu plus de 7^{gr} de dambose anhydre, précipité par l'alcool (théorie $8^{gr},6$), et $10^{gr},2$ d'iodure de méthyle chimiquement pur, passant entièrement à 43°,8.

On aurait dû obtenir théoriquement $13^{gr},6$ d'éther iodhydrique; la perte est évidemment due à l'évaporation d'une partie de l'iodure pendant le traitement primitif et la rectification qu'on lui a fait subir ensuite.

Le dambose ainsi préparé a été d'abord soigneusement

Digitized by Google

lavé à l'alcool, puis soumis à deux cristallisations successives, l'une dans l'acide acétique dilué, l'autre dans l'eau : il était alors rigoureusement pur.

Eau d'hydratation. — Le dambose cristallise anhydre de ses dissolutions acétiques et même de ses dissolutions aqueuses, lorsque la température est supérieure à 50° (1); mais, au-dessous de 50°, il donne de beaux cristaux efflorescents à deux molécules d'eau, ainsi que le montre l'analyse suivante :

Matière séchée à l'air libre.....	$0^{gr},500$
Après dessiccation à 110°.....	$0^{gr},418$

d'où l'on déduit, pour 100 de dambose hydraté :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{12}O^6+2H^2O$.
Eau.....	16,40	16,67
Dambose anhydre.....	83,60	83,33

Forme cristalline. — Le dambose hydraté présente la forme de prismes clinorhombiques définis par les angles $m : p = 105° 15'$ et $m : m = 89°$; les faces les plus apparentes sont p, m, a^1 et g^1; cette dernière est toujours beaucoup plus étendue que les autres, et son développement excessif donne aux cristaux l'aspect de lames minces et larges.

Solubilité. — Pour déterminer la solubilité du dambose avec exactitude et éviter surtout la sursaturation facile des liqueurs, on a mis $1^{gr},5$ de dambose hydraté avec 5^{cc} d'eau dans un tube à essai que l'on a ensuite fixé sur l'axe d'un petit moteur hydraulique, de manière à l'agiter constamment.

(1) C'est sans doute par suite de cette circonstance que M. Aimé Girard a décrit le dambose comme étant toujours anhydre.

Digitized by Google

Après vingt-quatre heures, la température étant de 23°,6, on a prélevé 4^{cc} de la dissolution, on les a pesés, puis évaporés à l'étuve, à 110°.

On a ainsi trouvé que 4^{cc} d'une dissolution de dambose saturée à 23°,6 pèsent 4^{gr},187 et renferment 0^{gr},515 de produit anhydre, ce qui correspond à 12^{gr},3 pour 100^{gr} de dissolution, ou à 14^{gr} pour 100 d'eau, ou enfin à 1 partie de dambose hydraté pour 6 d'eau.

Fusion. — Le dambose anhydre fond à 217°-218° (température non corrigée; correction 7° environ); il est sensiblement volatil, mais ne peut pas être distillé.

Dambose hexacétique $C^6H^6(CO^2,CH^3)^6$.

L'étude de la dambonite nous a fait voir que le dambose doit être envisagé comme un alcool hexatomique : c'est ce que l'expérience vérifie complètement. En effet, si l'on chauffe le dambose anhydre avec quatre fois son poids d'anhydride acétique et un fragment de chlorure de zinc fondu, on voit se produire, vers 120°, une réaction qui, d'abord très vive, se calme bientôt et est complètement terminée après trois minutes d'ébullition. Si alors on ajoute peu à peu de l'eau au liquide, il se précipite un corps blanc, cristallisé en paillettes brillantes, et qui présente, ainsi qu'on va le voir, la composition d'une hexacétine.

Le rendement est presque théorique : 1^{gr} de dambose a donné 2^{gr},28 d'hexacétine pure, le chiffre calculé étant 2^{gr},40.

Dosage du carbone acétique sur 0^{gr},500.

Même méthode que précédemment.

Sulfate de baryum..... 0^{gr},804

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Carbone acétique.....	33,12	33,33

Digitized by Google

L'hexacétine du dambose est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud d'où elle recristallise par refroidissement, très aisément saponifiable par les acides ou les alcalis, en solution alcoolique; elle fond à 211° (non corrigé) et se sublime en fines aiguilles vers 200°.

Action de l'acide nitrique. — D'après M. Girard, le dambose se transforme en acide oxalique quand on le fait bouillir avec de l'acide azotique. C'est ce qui a lieu, en effet, si l'ébullition est très longtemps prolongée; mais lorsqu'on laisse simplement s'évaporer, au bain-marie, une dissolution de dambose dans l'acide nitrique ordinaire, on obtient un résidu blanc qui ne renferme pas d'acide oxalique, qui se dissout dans l'eau avec effervescence et qui se colore, au contact des alcalis, comme la nitro-inosite ou ses produits d'altération.

Ce même résidu, traité, en présence d'alcool, par un excès de carbonate de sodium, donne un précipité noir vert, cristallin, qui, décomposé à son tour par l'acide chlorhydrique, comme il a été dit dans notre Mémoire sur l'inosite, se transforme finalement en tétraoxyquinone. L'aspect de ce produit, dont on a pu préparer ainsi quelques décigrammes, suffit évidemment pour le caractériser, et l'on n'a pas cru devoir le soumettre de nouveau à l'analyse.

Rappelons enfin que le dambose donne la réaction de Scherer, comme l'inosite et la quercine, et que, sous l'influence du mélange nitrique, il se transforme en un corps explosif qui, d'après ce qui précède, ne peut être que le dambose hexanitrique $C^6H^6(AzO^3)^6$ (Champion, *Comptes rendus, loc. cit.*).

IDENTITÉ DU DAMBOSE ET DE L'INOSITE.

Tous les caractères qui viennent d'être décrits pour le dambose concordent avec ceux de l'inosite : ainsi,

Digitized by Google

ces deux matières cristallisent, à froid, avec la même quantité d'eau; elles présentent le même point de fusion, la même solubilité, la même forme cristalline; toutes deux donnent avec l'anhydride acétique une hexacétine qui fond à la même température et, en présence du chlorure de zinc, la limite d'éthérification est la même.

Dans le Tableau suivant, qui résume toutes les données susceptibles de comparaison que nous a fournies l'étude de l'inosite et du dambose, les chiffres indiquant la solubilité à 23°,6 représentent le poids de matière anhydre contenue dans 100^{gr} de dissolution.

On désigne sous le nom de *rendement absolu* le poids d'hexacétine donné par 100^{gr} d'inosite ou de dambose anhydre, et enfin, sous le nom de *rendement relatif*, le rapport du rendement absolu au rendement théorique, qui est de 240 pour 100.

		Inosite.	Dambose.
Eau d'hydratation (pour 100)		16,60	16,40
Point de fusion (*n. c.*)		218°	218°
Angles mesurés (1)	$m : m$	89°	89°
	$m : g^1$	135°30′	135°30′
	$p : m$	105°	105°15′
	$a^1 : p$	109°57′	109°55′
Solubilité à 23°,6		12,4	12,3
Rendement en hexacétine	Absolu	229	228
	Relatif	0,954	0,950
Point de fusion de l'hexacétine (*n. c.*)		211°	211°
Carbone acétique dans l'hexacétine (pour 100)		33,4	33,1

Il résulte de là que le dambose est rigoureusement identique à l'inosite des muscles ou des plantes; dès lors, le nom de *dambose*, ne s'appliquant plus à un principe particulier, doit disparaître de la nomenclature chimique,

(1) Les mesures relatives à l'inosite sont empruntées au Mémoire de MM. Tanret et Villiers (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 392).

Digitized by Google

comme ont disparu ceux de *phaséomannite* et de *nucite*, qui ont servi autrefois à désigner l'inosite des haricots verts ou des feuilles de noyer.

Quant à la dambonite, elle renferme nécessairement le même noyau à chaîne fermée que le dambose, et l'on doit désormais la considérer comme une diméthyline de l'inosite, la position des méthoxyles dans la chaîne restant encore à déterminer.

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XII (6e SÉRIE).

Pages.

Permanganates ammoniocobaltiques; par M. T. KLOBB.... 5

Étude expérimentale et considérations générales sur l'inclinaison des talus des matières meubles; par M. J. THOULET. 33

Sur le tourniquet électrique et la déperdition de l'électricité par convection; par M. E. BICHAT..... 64

Recherches sur l'inosite; par M. MAQUENNE..... 80

Sur quelques métaux et minéraux provenant de l'antique Chaldée; par M. BERTHELOT..... 129

Sur le cuivre des anciens; par M. BERTHELOT..... 141

Sur la connaissance ancienne des composés du cobalt et du cobalt métallique; par M. BERTHELOT..... 143

Figures des appareils des alchimistes grecs; par M. BERTHELOT..... 145

Nouvelle réaction du chlorure d'aluminium. — Synthèses dans la série grasse; par M. A. COMBES..... 199

De l'absorption de l'iode par les matières amylacées. — Application au dosage de ces matières dans les produits agricoles; par M. AIMÉ GIRARD..... 275

Application de la méthode du chlorure d'aluminium à la naphtaline; par M. LÉON ROUX..... 289

Sur les alliages du potassium et du sodium; par M. A. JOANNIS..... 358

Sur la concentration des dissolutions par la pesanteur; par MM. GOUY et CHAPERON..... 384

Sur l'influence de la pression dans l'altération des chlorures par l'eau; par M. G. FOUSSEREAU..... 393

Digitized by Google

Pages.

Sur la composition du cidre; par M. G. LECHARTIER..... 402

Sur la relation qui lie l'effet Peltier à la différence de niveau potentiel de deux métaux en contact; par M. P. DUHEM. 433

Recherches sur l'isolement du fluor; par M. HENRI MOISSAN. 472

Mémoire sur la compressibilité de quelques dissolutions gazeuses; par M. ISAMBERT..... 538

Sur la décomposition réversible de divers sels par l'eau; par M. G. FOUSSEREAU..... 553

Recherches sur la dambonite et le dambose; par M. MAQUENNE..... 566

Table des matières du Tome XII de la 6e série..... 675

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XII (6e SÉRIE).

11426 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

Digitized by Google

6me SÉRIE. DÉCEMBRE 1887.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BOUSSINGAULT,
BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE.

DÉCEMBRE 1887. — T. XII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(En face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1887

Ce Recueil paraît chaque mois.

Digitized by Google

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *sixième Série* a commencé avec l'année 1884.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois, avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
États-Unis	38
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et son Éditeur, M. G. Masson met à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, un certain nombre de collections de la TROISIÈME SÉRIE DES ANNALES (1841-1863) au prix réduit de **quatre cents francs**, *Tables comprises*, au lieu de 705 francs.

Le prix des collections des *Annales de Chimie* se trouve donc ainsi fixé :

1re Série (*rare*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

2e Série (1816-1840) *avec les Tables*	700 fr.
3e Série (1831-1863) *avec les Tables*	400
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	308

Le payement peut être fractionné en plusieurs échéances, en s'entendant, à cet effet, avec l'Éditeur.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série (1841-1863)	t. I à XXX, 1 volume	5 fr.
	t. XXXI à LXIX, 1 volume	10
4e Série (1864-1873), 1 volume		10

Digitized by Google

G. MASSON, LIBRAIRE-ÉDITEUR,
120, boulevard Saint-Germain, Paris.

AVIS.

M. Masson possède en ce moment plusieurs collections complètes et en bel état des ANNALES DE CHIMIE, y compris la PREMIÈRE SÉRIE et les Tables.

Il fera connaître le prix de ces divers exemplaires à ceux qui lui en feront la demande.

A LA MÊME LIBRAIRIE.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
SPECTROSCOPIE,

Par GEORGES SALET,
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences.

Premier fascicule..... **15 fr.**
Le deuxième fascicule sera vendu aux souscripteurs..... 10 fr.
Le prix de l'Ouvrage complet sera augmenté.

LIBRAIRIE DE GAUTHIER-VILLARS,
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55, A PARIS.

BATUT (Arthur). — La Photographie appliquée à la reproduction du type d'une famille, d'une tribu ou d'une race. In-18 jésus, avec 2 pl. phototypiques; 1887..... 1 fr. 50 c.

BERTRAND (J.), de l'Académie française, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. — **Thermodynamique.** Un beau vol. grand in-8, avec nombreux tableaux et figures dans le texte; 1887..... 10 fr.

BOUSSINESQ (J.), Membre de l'Institut, Professeur de Mécanique physique à la Faculté des Sciences de Paris. — **Cours d'Analyse infinitésimale**, à l'usage des personnes qui étudient cette Science en vue de ses applications mécaniques et physiques. 2 volumes in-8, avec figures dans le texte.

On vend séparément :

TOME I. — *Calcul différentiel.*

Fascicule I. — Partie élémentaire; 1887..... 7 fr. 50 c.
Fascicule II. — Compléments; 1887..... 9 fr. 50 c.

TOME II. — *Calcul intégral.*

Fascicule I. — Partie élémentaire..... (*Sous presse.*)
Fascicule II. — Compléments..... (*Sous presse.*)

STUTZER (Dr A.), Directeur de la station agricole de Bonn. — **Le nitrate de soude.** *Son importance et son emploi comme engrais.* Ouvrage couronné. Édité en tenant compte des travaux du Jury de concours et de l'ouvrage également couronné de M. le Professeur *A. Damseaux de Gembloux*, par le Dr PAUL WAGNER, professeur et directeur de la station agricole de Darmstadt. In-8; 1887..... 2 fr.

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES.

DÉCEMBRE 1887.

	Pages.
Sur la relation qui lie l'effet Peltier à la différence de niveau potentiel de deux métaux en contact; par M. P. DUHEM.	433
Recherches sur l'isolement du fluor; par M. HENRI MOISSAN.	472
Mémoire sur la compressibilité de quelques dissolutions gazeuses; par M. ISAMBERT	538
Sur la décomposition réversible de divers sels par l'eau; par M. G. FOUSSEREAU	553
Recherches sur la dambonite et le dambose; par M. MAQUENNE	566
Table des matières du Tome XII de la 6e série	675

LIBRAIRIE GEORGES STEINHEIL;

2, rue Casimir-Delavigne, Paris.

LES ORIGINES DE L'ALCHIMIE;

PAR M. BERTHELOT;

Sénateur, Membre de l'Institut.

UN BEAU VOL. IN-8, AVEC DEUX PL. EN PHOTOGRAVURE. 15 FR.

Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JUL 28 1989

Digitized by Google